Tome 45 N° 11-12 Novembre-Décembre 1948

Revue mensuelle

JOURNAL DE CHIMIE PHYSIQUE ET DE PHYSICO-CHIMIE BIOLOGIQUE

FONDÉ PAR Philippe A GUYE

Directeur : René AUDUBERT

SOMMAIRE

PUBLICATION DE LA
SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE
Direction, Rédaction et Administration
Institut de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, Paris
Revue publiée avec le concours du Centre National de la Recherche Scientifique

Les prochains numéros du Journal contiendront les mémoires suivants :

COLLOQUE INTERNATIONAL SUR L'EFFET RAMAN, etc...

JOURNAL DE CHIMIE PHYSIQUE

PRIX DE L'ABONNEMENT 1948

France .... 600 francs
Étranger .... 800 francs

Pour les membres de la Société de Chimie Physique :

Cotisation et Abonnement .... 500 francs

Librairies :

Les abonnements pris par les librairies ne sont acceptés qu'aux prix de Frs : 600 pour la France et Frs : 800 pour l'Étranger.

Administration :

M. R. PALLAUD, Institut de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.

Règlements :

A l'ordre du Trésorier de la Société de Chimie Physique, Institut de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e
Compte chèques-postaux Paris N° 61-31.

SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

(Fondée en 1908)

Admission. — Pour être membre de la Société, il suffit d'être présenté par deux membres. L'élection a lieu dans la séance qui suit celle de la présentation.

Cotisation. — La cotisation annuelle est fixée à 100 francs. Elle donne droit à la réception des procès-verbaux des séances.

Les cotisations doivent être adressées au Trésorier de la Société de Chimie physique.

Institut de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e

Compte chèques postaux 61-31.

RECHERCHES SUR LA DÉTECTION ET LE DOSAGE DU RHÉNIUM A L'AIDE DE SON SPECTRE D'ÉMISSION X

Par Mme Annette PRÉVOT

Attachée de recherches au C. N. R. S. Laboratoire de Chimie Physique de la Faculté des Sciences de Paris

RÉSUMÉ

On a déterminé la sensibilité de détection du rhénium à l'aide de son spectre d'émission X. L'étude a porté tout d'abord sur des sels purs puis sur des sels présents à côté de grandes quantités de composés de molybdène. L'excitation cathodique, sous une tension voisine de 50 KV, de perrhénate de potassium soit pur, soit accompagné de molybdate de sodium, a fourni le spectre L du rhénium. Ce spectre a été analysé par un spectrographe à cristal courbé et enregistré photographiquement.

Il a ainsi été possible de déceler :

— 5.10^{-8} gr de rhénium pur en observant la raie $ReL\alpha_1$;

— 5.10^{-7} gr de rhénium présent à côté de 10 mgr de molybdène (soit 50 mgr de molybdate) par examen de la raie $ReL\beta_1$.

On a, par ailleurs, évalué les teneurs en rhénium de quelques molybdénites : les clichés obtenus à partir de ces molybdénites ont été comparés à des clichés témoins fournis par des mélanges de composition connue.

Introduction

Dans le cadre des recherches de spectranalyse X poursuivies au Laboratoire de Chimie Physique, j'ai cherché à déterminer, sur un nouvel exemple, la limite de sensibilité de détection d'un élément soit pur, soit dans un mélange, par son spectre de rayons X.

Parallèlement au travail sur le rhénium que Mlle Tribalat effectue au Laboratoire, j'ai entrepris l'étude de cette sensibilité de détection dans le cas particulier du rhénium, d'abord pur, puis présent à côté de grandes quantités de molybdène. Le problème se pose pratiquement dans l'analyse des molybdénites, minerais d'où, en général, le rhénium est extrait.

Du rhénium pur, puis des mélanges rhénium, molybdène ont été déposés sur l'anticathode d'un tube à rayons X démontable et soumis à l'excitation cathodique.

Le rayonnement X émis était analysé par un spectographe à cristal courbé et l'enregistrement des spectres réalisé photographiquement.

Une fois fixées les meilleures conditions de travail, j'ai recherché l'influence de la quantité absolue de rhénium présent sur l'anticathode pour une même concentration dans le molybdène, ainsi que l'influence de la combinaison chimique où entre le molybdène.

Enfin, j'ai voulu esquisser un travail d'analyse quantitative proprement dite par l'estimation des teneurs en rhénium de quelques molybdénites. Cette application pratique a été réalisée par l'intermédiaire de clichés témoins correspondant à des mélanges de composition connue.

Dispositif expérimental

Le tube à rayons X utilisé est un tube Coolidge démontable. Une feuille d'aluminium de 0,015 mm ferme la fenêtre de sortie du rayonnement.

La cathode porte un filament spiralé de tungstène et l'anticathode est constituée par un bloc de cuivre.

Le vide est assuré par une pompe rotative à palettes, une pompe à diffusion de mercure et une pompe à diffusion d'huile.

Le générateur haute tension est monté suivant le schéma de Greinacher ; le primaire du transformateur, alimenté sous 220 volts par l'intermédiaire d'un stabilisateur de tension.

L'appareil dispersif est un spectrographe Cauchois à focalisation par transmission. Sa description et son réglage ont déjà été exposés de manière détaillée (1), (2).

J'ai surtout utilisé comme cristal une lame de mica courbé sous 40 cm dont les plans réticulaires (100) donnent une dispersion d'environ 12,5 UX par mm. La partie utile de ce cristal consiste en une surface d'environ 15 sur 5 mm, ce qui a permis une bonne luminosité.

Sensibilité de détection

A. **Détermination des meilleures conditions expérimentales.** — D'après les observations de nombreux expérimentateurs, les spectres K sont plus sensibles que les spectres L ; mais leur production exige une

tension beaucoup plus élevée que l'excitation d'un quelconque des niveaux L.

Dans le cas du rhénium, par exemple, l'excitation de la raie Re Kα, aurait exigé une tension un peu supérieure à 70 KV alors que 12,5 KV suffisent à faire apparaître Re Lα_1, la raie la plus intense du spectre L.

Comme la distance cathode-anticathode du tube utilisé ne lui permet pas de supporter plus de 60 KV, il ne m'a pas été possible de comparer les sensibilités fournies par les deux spectres, et j'ai travaillé sur le spectre L.

L'intérêt relatif des deux méthodes n'est d'ailleurs pas établi de façon définitive et généralisable.

Hevesy (3) a étudié le problème dans le cas particulier du zirconium. Il a alors trouvé que l'inconvénient de l'intensité plus faible d'une raie L par rapport à une raie K pouvait être compensé et même surcompensé par l'action photographique beaucoup plus poussée de la radiation L qui est complètement absorbée dans la couche de bromure d'argent de l'émulsion.

En définitive le problème à résoudre consistait à obtenir une Raie Re Lα_1 aussi sombre que possible sur un fond continu aussi clair que possible.

Influence du diamètre du spectrographe. — J'ai travaillé successivement sur un spectrographe de 25 cm puis de 40 cm de diamètre. Ils m'ont donné des résultats analogues quant à l'intensité des raies du rhénium.

Influence du système réticulaire utilisé. — J'ai utilisé d'abord le système réflecteur ($\bar{2}01$) puis (100) qui réfléchit mal le rayonnement en second ordre et, en particulier, élimine ainsi le fond continu de second ordre. Un contraste visiblement plus prononcé s'est alors manifesté entre le fond et les raies et j'ai continué par la suite à utiliser la réflection sur le système réticulaire (100) (constante réticulaire $2d = 5{,}22$ Å). (Fig. I, *a* et *b*.)

Influence de la tension. — On sait que l'intensité I d'une raie d'émission est reliée à la tension V appliquée au tube par une relation de proportionnalité à

$$(V - V_0)^n \tag{1}$$

V_0 : étant le potentiel d'excitation de la raie et n une constante.

Les différentes mesures effectuées pour fixer la valeur de n ne fournissent pas des valeurs concordantes ; n est cependant toujours compris entre 1,5 et 2, et le plus souvent très voisin de 2.

La relation reste valable tant que V reste inférieur à 3 ou 4 fois V_0 environ ; tandis que pour V supérieur à 3 ou 4 V_0 la relation entre I et V devient linéaire.

La différence de potentiel appliquée au tube influe également sur le fond continu dont l'intensité pour une fréquence ν est quantitativement donnée par la relation due à Wagner et Kuhlenkampff :

$$I = AZ(\nu_0 - \nu) + BZ^2$$

Z : numéro atomique de l'élément émetteur.

$h\nu_0 = eV$.

A, B : constantes indépendantes de V et de la nature de l'anticathode.

Le rapport de l'intensité d'une raie d'émission à l'intensité d'une bande de même largeur du spectre continu, dans la même région spectrale, croît quand le numéro atomique de l'élément émetteur décroît.

Le cas d'un mélange rhénium, molybdène, où les numéros atomiques sont relativement élevés est donc un cas peu favorable. Pour réduire le plus possible la densité du fond continu l'anticathode massive qui sert de support aux mélanges étudiés sera constituée d'un métal léger : le cuivre.

Par ailleurs l'augmentation de tension — du moins jusqu'au voisinage de la valeur $V = 3V_0$ — favorise les raies plus que le fond continu.

De plus, il faut tenir compte du fait, impossible à évaluer quantitativement, que des électrons accélérés par une chute de tension V pénétreront d'autant plus dans le produit disposé sur l'anticathode que V sera plus élevé. A cette pénétration plus profonde, correspondra un plus grand nombre d'atomes excités et corrélativement une plus grande intensité des raies émises.

Ces considérations théoriques et des essais expérimentaux où la tension a varié de 25 à 55 KV m'ont conduite à conserver des valeurs de 50 à 40 KV suivant les quantités de produit à l'étude et la stabilité de fonctionnement du tube. (Fig. II, *a* et *b*.)

B. **Mode opératoire.** — Sur l'anticathode de cuivre est creusée une cavité très peu profonde ; on y dispose le rhénium à partir de gouttes jaugées de solutions titrées de perrhénate de potassium qu'on laisse ensuite sécher.

La tache focale se présente sous forme circulaire avec un diamètre d'environ un cm. On s'efforcera de donner à la goutte une même forme et une égale dimension.

Dans le cas du rhénium pur, le dépôt, après évaporation à l'étuve, présente un aspect métallique. L'ad-

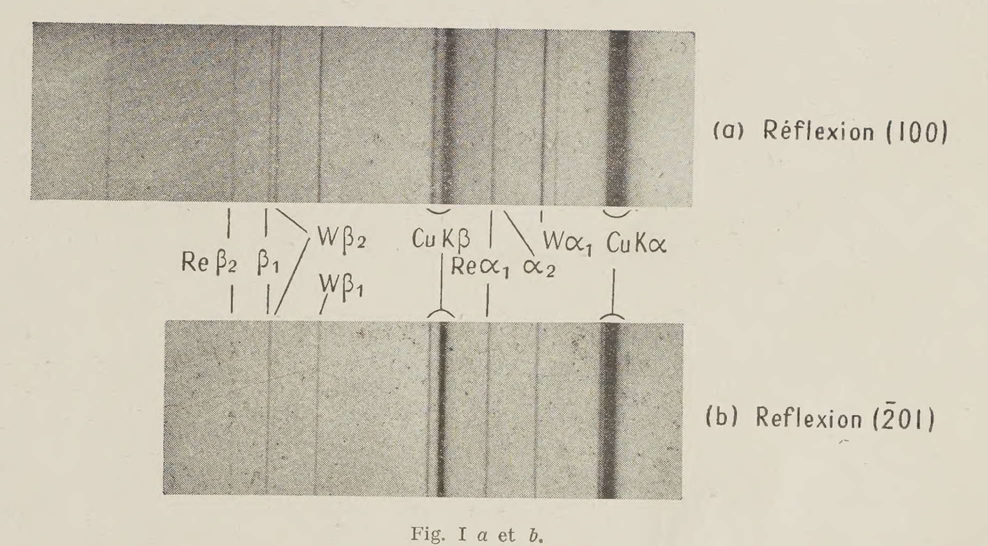


Fig. I *a* et *b*.

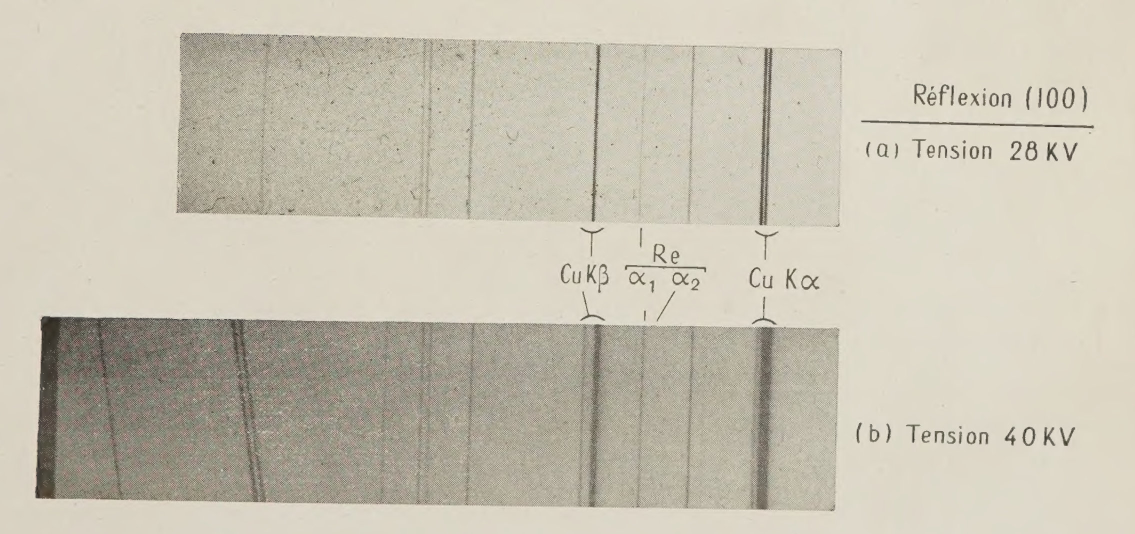


Fig. II, *a* et *b*.



jonction souvent utile de gomme laque, qui fait croître l'adhérence du produit et sa conductibilité électrique n'était pas ici nécessaire. Deux poses comparatives prises avec et sans gomme laque ont même montré que dans ce cas sa présence était désavantageuse.

A partir de 2γ de Re par goutte (solution de perrhénate 2.10^{-4} M), les poses ont porté sur des quantités de Re de plus en plus faibles. Entre deux poses successives, on vérifie qu'aucune trace de produit ne donne naissance à la raie Re Lα.

On a procédé exactement de même dans le cas des mélanges rhénium, molybdène. Les mélanges titrés perrhénate-molybdate sont préparés au préalable. J'ai étudié les teneurs relatives décroissantes à partir de la proportion $\frac{\mathrm{Re}}{\mathrm{Mo}} \simeq \frac{1}{250}$ (teneur relative correspondant aux quantités absolues d'environ 2γ de Re et 500γ de Mo — soit à une goutte d'une solution environ 4.10^{-4} M en Re et 2.10^{-1} M en Mo).

Comme on doit toujours craindre que les produits étudiés aient une volatilité non négligeable dans les conditions de l'expérience, on a intérêt à impressionner le cliché dès qu'on applique la tension au tube, alors même que les conditions de fonctionnement ne sont pas encore stabilisées et à réduire autant que possible le temps de pose. Je me suis donc servie de films très sensibles à double couche Ilford puis Kodirex. Le courant électronique a été fixé à 5 mA. Le noircissement optimum pour examen visuel du cliché a alors exigé des temps de pose allant de 15 à 30 minutes. Sous une tension de 50 KV et avec le débit de 5 mA le produit étudié avait à supporter un peu plus de 3 watts par mm^2.

C. **Résultats.** — Que les recherches soient effectuées par spectrographie optique ou par spectrographie X, les limites de sensibilité varient notablement avec le numéro atomique de l'élément étudié et celui des autres constituants du mélange. A mesure qu'on s'avance dans le tableau de Mendeleieff cette sensibilité diminue. Elle semble cependant décroître plus rapidement pour les méthodes optiques et, dans le cas des métaux lourds, la spectroscopie X semblerait plus avantageuse.

Je vais d'abord rappeler les résultats antérieurs relatifs au cas particulier du mélange Re-Mo.

En 1925, W. Noddack, I. Tacke et O. Berg annonçaient la découverte du rhénium dans des minerais de platine par ses raies K et L ([4]).

Les premiers résultats concernant sa détection semblent particulièrement et même étonnamment remarquables.

Par spectroscopie optique, la concentration limite indiquée par I. Noddack est de $1 \cdot 10^{-7}$ ([5]).

Avec un spectre d'étincelle la limite de détection serait d'après Heyne et Moers à $1 \cdot 10^{-5}$ g. ([6]).

Enfin selon Meggers ([7]) la raie de 3460 Å serait encore visible quand le rhénium est présent à côté du manganèse dans la proportion de 1 pour 10^6.

Et dans un molybdénite Noddack pense pouvoir encore déceler 0,0003 % de Re ([3]).

Cependant, à des dates plus récentes, Hurd ([8]) estime que Re peut facilement échapper à la détection car ses raies ultimes coïncident pratiquement avec certaines raies de Mo, Mn ou Fe.

Borowick et Gudriss ([10]) peuvent déceler 0,01 % de Re dans des concentrés qui contiennent 16,26 ou 30 % de Mo.

L'incohérence de ces résultats incitait à les réviser.

Tout récemment, M. Bardet a eu l'amabilité de faire quelques essais sur des solutions titrées perrhénate-molybdate. Je tiens à l'en remercier ici bien vivement.

M. Bardet a utilisé un grand spectrographe Hilger à optique de quartz (montage Littrow — 1 m 70 de foyer) réglé pour la région 2300-3500 Å. Des spectres d'arc sur électrodes de graphite, purifiées selon la méthode de M. Trombe, l'ont amené aux limites de sensibilité.

de 1γ dans le cas de Re pur

et, dans le cas Re-Mo, à la concentration limite de 1/500 en poids correspondant aussi à une quantité absolue de 1γ de Re (*).

Par spectroscopie X, les seuls résultats fournis semblent être ceux de O. Berg, W. et I. Noddack qui en 1929 indiquent la sensibilité limite de $2 \cdot 10^{-4}$ ([11]) et en 1931, celle de $1 \cdot 10^{-4}$ ([8]).

Enfin, utilisant des *méthodes chimiques*, Geilmann ([12]) peut obtenir avec 0,1 γ de Re la coloration jaune que donnent ses composés heptavalents avec un thiocyanate alcalin en présence de chlorure stanneux. Par la même réaction, et grâce à des techniques microchimiques, il atteint la sensibilité de 0,025 γ.

Les propriétés catalytiques du rhénium permettent à Poluektov ([13]) de déceler 0,01 γ.

Mais il n'a pas été publié jusqu'ici de procédé chimique simple permettant la recherche de Re en présence de grandes quantités de Mo.

Les résultats auxquels je suis moi-même arrivée sont les suivants :

(*) Pour obtenir les spectres de Re, M. Bardet a utilisé la région de la couche cathodique.

Influence de la quantité absolue de rhénium correspondant à une même teneur relative du mélange. — Pour la même proportion de 1/5000 j'ai fait trois poses successives correspondant à des quantités absolues de Re de 1,2 et 3γ. La raie Re $L\alpha_1$ est nettement plus intense sur le cliché obtenu avec 2γ que sur celui relatif à 1γ. Les deux derniers clichés par contre (2 et 3γ) fournissent des raies à peu près identiques. Dans un autre essai nous avons comparé 2 clichés fournis :

l'un par 1γ Re + 2000γMo,

l'autre par 2γ Re + 4000γMo.

Là encore le spectre du rhénium était plus intense dans le second cas.

Ces deux séries d'expériences concordent bien avec les conclusions de Mlle Cauchois [14] dans le cas de l'uranium : il y a intérêt à travailler avec des quantités totales de produit aussi grandes que possible. On est cependant limité par le fait que le fonctionnement du tube à rayons X devient rapidement mauvais quand cette quantité augmente ; de plus, il arrive un moment où, ajouter une quantité supplémentaire de produit devient sans effet car les électrons n'y pénètrent pas suffisamment et ne peuvent en fait qu'exciter les couches superficielles.

Influence des éléments combinés au Molybdène. — En utilisant divers composés de molybdène on fait varier le nombre et la nature des atomes étrangers au molybdène et au rhénium qu'on introduit dans le mélange à l'étude.

Pour conserver la même proportion moléculaire Re/Mo et la même quantité absolue de Re, on est donc amené à travailler sur des masses totales de produit qui peuvent être très différentes dans les différents cas.

C'est ainsi que pour garder la quantité absolue de 1γ de Re et la teneur relative de 1/5000 (donc la quantité absolue de 5 mg de Mo) on a utilisé :

1° 7,5 mg d'oxyde MoO_3 ;

2° 8,3 mg de sulfure MoS_2 ;

3° 12,6 mg de molybdate MoO^4Na_2, $2H_2O$.

Le sulfure et l'oxyde n'étant pas solubles, le produit pulvérulent a été déposé sur la surface de l'anticathode légèrement graissée, puis recouvert d'une goutte de solution ReO_4K qui diffuse dans le dépôt.

Ainsi qu'on pouvait s'y attendre — étant donné la quantité plus faible de produit total — la raie Re $L\alpha_1$, est apparue avec le plus d'intensité sur le cliché relatif à l'oxyde. Par contre, le molybdate, bien qu'en plus grande quantité que le sulfure a fourni des raies d'intensité légèrement plus forte. La quantité totale de produit déposé ne semble donc pas intervenir seule, mais également la nature même du composé utilisé.

Sous vide et à la température à laquelle l'anticathode peut être portée, il est permis de supposer que le molybdate est progressivement dissocié en oxyde de molybdène et oxyde ou hydroxyde de sodium.

L'expérience a souvent montré que sous le bombardement des électrons les alcalins distillent facilement. L'oxyde de sodium distillerait donc au cours de la pose, et la dissociation serait alors favorisée par le déplacement d'équilibre de la réaction :

$$MoO_4Na_2 \rightleftarrows MoO_3 + Na_2O.$$

On expliquerait ainsi que le résultat obtenu avec le molybdate se rapproche de celui de l'oxyde.

Influence de l'absorption dans le molybdène sur l'intensité relative des raies

$ReL\alpha_1$ (1429, 97 UX) et $ReL\beta_1$ (1236, 03 UX).

J'avais tout d'abord porté mon attention sur la raie la plus intense du spectre L : Re $L\alpha_1$. Mais, dans des clichés correspondant à peu près à la limite de sensibilité il m'est apparu que Re $L\alpha_1$ cessait d'être visible alors qu'une raie faible continuait à se manifester vers 1236 UX.

Était-il possible que l'absorption dans le mélange étudié favorise la raie de plus courte longueur d'onde au point que le rapport des intensités $\frac{\alpha_1}{\beta_1}$ qui est normalement de $\frac{2}{1}$ environ arrive à se renverser (*).

Pour évaluer cette absorption, on peut négliger les faibles quantités de Re présentes ainsi que les atomes d'oxygène ou de sodium du molybdate, de numéro atomique beaucoup plus faible que celui du molybdène, donc beaucoup moins absorbants.

Je n'ai pas trouvé de valeurs expérimentales pour les coefficients d'absorption relatifs à α_1 et β_1. Je les ai estimés d'après la méthode de Jönsson.

Jönsson [16] définit un coefficient électronique d'absorption relié au coefficient massique habituel par la formule :

$$\mu_e = \frac{\mu}{\rho} \frac{A}{NZ}$$

A = masse atomique de l'absorbant.

N = nombre d'Avogadro.

(*) Mlle Cauchois et M. Hulubei avaient déjà observé un renversement analogue sur des spectres d'échantillons de Po : Po en présence de quantités importantes d'argent et d'or [15].

Z = numéro atomique de l'absorbant.
ρ = sa densité.
de plus JÖNSSON a remarqué que $\mu_e N$ est une fonction de $Z\lambda$ et, d'après ses travaux, on obtient le coefficient massique d'absorption pour la branche X en multipliant la valeur qu'il aurait pour la branche K par le saut d'absorption $\frac{E_x}{E_k}$.

Pour Re $L\alpha_1$, $Z\lambda$ = 60,06 et les tables de JÖNSSON donnent : $(\mu_e N)_k$ = 2120.

Re $L\beta_1$, $Z\lambda$ = 51,91 et les tables de JÖNSSON donnent : $(\mu_e N)_k$ = 1450.

Et comme Re$L\alpha_1$ et Re$L\beta_1$ se placent dans l'échelle des longueurs d'onde entre les discontinuités d'absorption K et L_1 du molybdène on aura pour α_1 :

$$\frac{\mu}{\rho} = 2120 \times \frac{Z}{A} \times \left(\frac{E_{L_1}}{E_K}\right)_{Mo}$$

or

$$\left(\frac{E_k}{E_{L_1}}\right)_{Mo} = 6{,}95,$$

d'où, en prenant la densité ρ_{Mo} = 10,2, les valeurs des coefficients μ :

$$\mu_{\alpha_1} = \frac{2120}{6{,}95} \times \frac{42}{96} \times 10{,}2 = 1361,$$

$$\mu_{\beta_1} = \frac{1450}{6{,}95} \times \frac{42}{96} \times 10{,}2 = 931.$$

Cet écart appréciable entre les deux coefficients μ_{α_1} et μ_{β_1} pourrait ainsi expliquer que la raie β_1 reste encore visible après la disparition de α_1.

Un point restait cependant à élucider : celui de la superposition possible de Re $L\beta_1$ et d'une raie satellite du tungstène W$L\beta_2'$ (1236, 1UX).

Le montage qui nous a servi ne nous a pas permis d'utiliser un filament autre qu'un filament de tungstène donc d'éliminer son spectre.

Un autre essai consistait alors à comparer deux clichés pris exactement dans les mêmes conditions : le 1er relatif à un mélange Re + Mo, l'autre à une même quantité de Mo sans addition de Re. Si le second cliché n'avait pas présenté de raie de longueur d'onde 1236 UX on aurait pu conclure que le spectre de W n'interférait pas avec celui de Re. Mais cette tentative a échoué car la distillation de W n'est pas un phénomène exactement reproductible : dans le cas Re + Mo l'ensemble du spectre de W a été plus intense que sur le cliché relatif à Mo.

J'ai alors voulu voir pour quelle intensité générale du spectre de W commençait à apparaître la raie W$L\beta_2'$. J'ai utilisé une anticathode de W et plusieurs poses de durées inégales m'ont fourni sur un 3e cliché des spectres de W plus ou moins intenses.

Il s'agissait alors de comparer le spectre de W obtenu avec le mélange Re + Mo à l'un quelconque des échelons d'intensité obtenus avec l'anticathode de W.

Mais le fond continu, beaucoup plus sombre sur le premier cliché a rendu difficile toute comparaison des raies.

Il m'a été permis de conclure avec certitude à la présence de Re $L\beta_1$ grâce à un nouvel essai effectué sur un autre montage muni d'un filament de molybdène. Sur les clichés obtenus une raie demeurait pour la longueur d'onde de 1236.1 UX. En l'absence de tungstène on ne pouvait l'attribuer qu'à Re $L\beta_1$ (Fig. III).

Un dernier risque de coïncidence subsistait entre Re $L\beta_1$ et Mo $K\beta_4'$ de longueur d'onde 1237, 46 UX en ordre 2. Mais le système réflecteur utilisé (100) réfléchit mal en second ordre et l'intensité déjà faible des raies Mo $K\alpha$ rendait invraisemblable toute présence de l'émission très faible (Mo$K\beta_4'$).

Résultats quantitatifs. — *Dans le cas du rhénium pur*, l'examen de la raie Re $L\alpha_1$ a conduit à une limite de sensibilité d'environ $5 \cdot 10^{-8}$ gr. La raie spectrale Re $L\alpha_1$ se présente alors sous forme de pointillés.

Ce résultat est notablement moins bon que ceux déjà atteints au Laboratoire pour la détection du polonium (2) et de l'uranium ([14]) qui manifestent encore leur présence pour 10^{-9} ou même 10^{-10} gr.

Il est possible que l'appareillage légèrement différent ait influé sur les sensibilités obtenues. Je me suis servie d'un tube commercial moins adapté à l'analyse que les tubes utilisés dans le cas du Po et de l'U.

De plus, les longueurs d'onde test choisies pour la détection du polonium et de l'uranium sont plus courtes que dans le cas du rhénium donc moins absorbables, ce qui pourrait aussi expliquer les différences de sensibilités atteintes.

Dans le cas des mélanges Re + Mo, la raie Re $L\beta_1$, test plus sensible que Re $L\alpha_1$, était encore nettement visible pour une teneur relative

$$\frac{Re}{Mo} \simeq \frac{1}{20.000} \text{ (0,5}\,\gamma \text{ de Re + 10.000}\,\gamma \text{ de Mo),}$$

c'est-à-dire

$$\frac{Re}{MoO_4Na_2,\, 2H_2O} \simeq \frac{1}{50.000} \text{ (*)}.$$

(*) Bien que l'oxyde ait donné des raies plus intenses que le molybdate, la limite de sensibilité a été étudiée avec ce dernier qui présente l'avantage sur l'oxyde d'être soluble dans l'eau.

Il est vraisemblable que ces limites pourraient être reculées soit par l'utilisation d'un filament à oxyde qui distillerait moins sur le produit étudié qu'un filament de tungstène soit peut-être par l'emploi d'une cathode froide en tube à gaz.

Par ailleurs, l'excitation par fluorescence supprimant presque complètement tout fond continu conduirait peut-être à des résultats plus favorables.

ÉVALUATION DES TENEURS EN RHÉNIUM DE QUELQUES MOLYBDÉNITES

Un enrichissement des molybdénites en rhénium a précédé l'examen aux rayons X.

Ce traitement chimique préalable que Mlle Tribalat a bien voulu exécuter a porté sur 500 mg de molybdénite brute d'où le molybdène a été progressivement précipité par des réactifs donnant des composés de moins en moins solubles.

Suivant la méthode de Noddack environ 90% de Mo a d'abord été précipité à l'état de phosphomolybdate d'ammonium. Puis l'α-benzoïne-oxime a été utilisé pour précipiter le molybdène restant.

On concentre la solution qui ne contient plus alors que quelques céntaines de γ de Mo et en principe tout le rhénium (sauf celui entraîné par absorption dans les précipités). Re et Mo sont enfin précipités sous forme de sulfures: Re_2S_7 et MoS_2. Ceux-ci sont alors accompagnés des éléments présents dans la molybdénite dont les sulfures sont insolubles dans ces conditions et aussi de soufre libre.

Dans un premier essai portant sur la molybdénite no 1 l'ensemble de ces sulfures a été déposé sur l'anticathode du tube à rayons X et soumis à l'excitation cathodique.

Mais l'instabilité du produit sous le bombardement électronique — dû vraisemblablement au soufre en liberté — a incité pour les autres molybdénites a poursuivre le traitement chimique avant toute étude aux rayons X.

L'oxydation par l'eau de brome a transformé en sulfates le soufre libre et celui des sulfures, en perrhénate et molybdate le Re et le Mo.

Résultats quantitatifs. — Pour avoir une idée approximative des quantités de rhénium présentes dans les différentes molybdénites étudiées, on a réalisé un mélange témoin de 5 γ de Re et 300 mgr de Mo (teneur relative : 1 partie de Re 100.000 de minerai qu'on supposait être la teneur moyenne des molybdénites).

Le mélange a subi exactement les mêmes traitements chimiques d'enrichissement que les molybdénites.

La comparaison visuelle du cliché témoin (Fig. IV, *a*) avec les divers clichés relatifs aux molybdénites a alors été effectuée à partir d'une hypothèse qu'on sait ne pas être rigoureuse :

On a supposé que pour des concentrations en Re pas trop éloignées de celle du mélange témoin, une relation de proportionnalité lie la densité photographique de Re $L\alpha_1$ au poids de Re qui lui donne naissance.

L'examen des divers clichés obtenus a alors permis de porter les conclusions suivantes :

Molybdénite 1. — Aucune raie de Re n'est visible. La teneur serait donc inférieure à $\frac{1}{100.000}$.

Molybdénite 2. — La raie Re $L\alpha_2$ semble avoir une intensité voisine et même légèrement supérieure à celle de la raie Re $L\alpha_1$ du cliché témoin. La concentration en Re de la molybdénite 2 se placerait alors entre $\frac{1}{5.000}$ et $\frac{1}{10.000}$. (Fig. IV, *b*).

Molybdénite 3. — Re $L\alpha_1$ présente une intensité assez analogue à celle de la raie α_1 du cliché témoin. La teneur en Re serait donc de l'ordre de $\frac{1}{100.000}$.

Molybdénite 4. — L'intensité de Re $L\alpha_1$ est comprise entre 1 et 2 fois celle de la raie correspondante du cliché témoin. Par suite la concentration en Re de la molybdénite 4 se placerait entre $\frac{1}{50.000}$ et $\frac{1}{100.000}$.

Mlle Tribalat a, par ailleurs, effectué les analyses chimiques de ces mêmes molybdénites.

Le tableau suivant résume l'ensemble de ses résultats et des miens.

Molybdénite	Analyse chimique	Analyse aux R. X.
1	$\simeq \frac{1}{500.000}$	$< \frac{1}{100.000}$
2	$\frac{1}{5.000}$	$\frac{1}{5.000}$ à $\frac{1}{10.000}$
3	$\frac{1}{150.000}$	$\frac{1}{100.000}$
4	$\frac{1}{80.000}$	$\frac{1}{50.000}$ à $\frac{1}{100.000}$

Sans vouloir comparer les précisions que sont susceptibles d'atteindre les deux méthodes, car l'essai rapide et peu approfondi que j'ai effectué m'a plutôt conduite à une estimation qu'à une véritable analyse

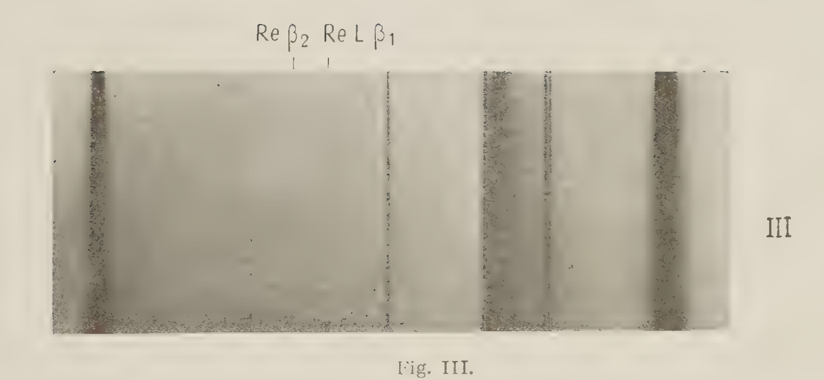


Fig. III.

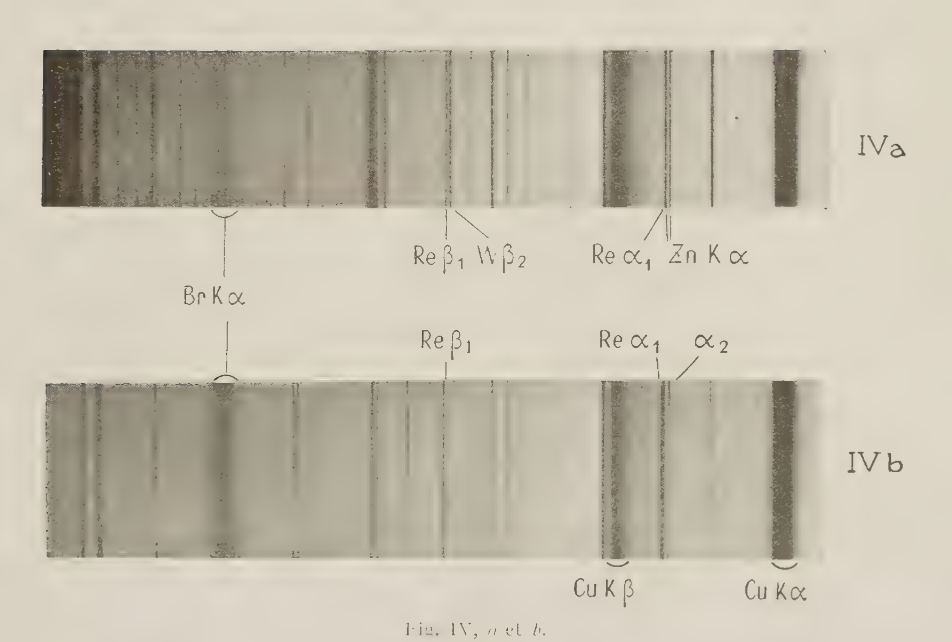


Fig. IV, *a* et *b*.

quantitative, il est permis de remarquer que les résultats obtenus concordent avec ceux de l'analyse chimique.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Y. Cauchois. — *Thèse Ann. de Phys.*, **11**, 5, 1, 1934, 315.
(2) H. Hulubei. — *Disq. Mat. et Phys.*, I, **1**, 1940, 142.
Y. Cauchois. — *Disq. Mat. et Phys.*, I, **1**, 1940, 142.
(3) Hevesy. — *Chem. Analysis by X Rays and its applications*, New-York, 1932.
(4) Noddack et I. Tacke. — *Naturwiss.*, **13**, 567, 1925.
Berg et I. Tacke. — *Naturwiss.*, **13**, 571, 1925.
(5) I. Noddack. — *Z. electr.*, **34**, 1938, 630.
(6) G. Heyne. — *Z. anorg. chem.*, **196**, 1931, 154.
K. Moers. — *Z. anorg. chem.*, **196**, 1931, 154.
(7) W. F. Meggers. — *Bur. stand. J. Res.*, **6**, 1931, 1046.
(8) I. et W. Noddack. — *Z. angew. chem.*, **44**, 1931, 217.
(9) L. C. Hurd. — *Ind. Eng. chem. anal. edit.*, **8**, 1936, 14,
(10) S. A. Borowick. — *Jurnal prikladnoj chim.*, **9**, 1936. 941.
N. M. Gudriss. — *Academiku N. I. Wernadskomu K Pjatidessjetiletiju nautschnoi Dejatelnossli*, **1**, 1936, 279.
(11) I. et W. Noddack. — *Z. anorg. Chem.*, **163**, 1929, 356.
(12) Geilmann. — *Z. f. anorg. Chem.*, **208**, 1932, 217.
(13) Poluektov. — *Zurnal prikladnoj Chim.*, **9**, 1936, 2313.
(14) Y. Cauchois. — Sur la sensibilité de détection d'un élément pur ou en mélanges d'après ses spectres de rayons X. *Journ. Chim. Phys.*, t. **39**, 1942.
(15) Y. Cauchois. — *C. R. Ac. Sc.*, **224**, 1947, 1265.
H. Hulubei. —
(16) E. Jönsson. — *Absorptionsmessungen in langwelligen Röntgengebiet und Gesetze der Absorption.* Dissert. Uppsala, 1938.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA DIFFUSION ET DE L'ABSORPTION D'EAU DANS DES MATIÈRES PLASTIQUES

A. KOVACS

Laboratoire du Centre d'Étude des Matières Plastiques, Bellevue.

L'importance pratique de l'absorption de l'eau par les hauts polymères est due essentiellement au fait qu'elle est accompagnée de modifications profondes dans les propriétés mécaniques et physiques de ces matériaux. Ces dernières années, un grand nombre de travaux de caractère théorique, basés sur des considérations thermodynamiques et statistiques, ont précisé l'état de la question.

La présente étude est relative à la mise au point d'une méthode simple pour la détermination du coefficient de diffusion à partir de la loi de FICK et à son application à l'étude de l'absorption de l'eau par quelques matériaux courants de l'industrie des plastiques. Cette méthode permet l'utilisation de plaques d'épaisseur finie, tandis que la plupart des méthodes existantes ne s'appliquent qu'aux films très minces (considérés comme infiniment minces). Cette étude conduit, d'autre part, à montrer que pour une certaine catégorie de matières plastiques la loi de FICK est en défaut.

Introduction théorique. — Depuis WROBLEWSKY (1) de nombreux auteurs ont utilisé la loi de FICK pour la détermination du coefficient de diffusion de divers fluides dans les hauts polymères. Lorsque l'on considère la diffusion dans une seule direction, cette loi s'exprime par la relation

$$(1) \qquad \frac{\partial c}{\partial t} = k\,\frac{\partial^2 c}{\partial x^2},$$

dans laquelle c désigne la concentration en eau, t le temps d'immersion, x la variable géométrique, supposée unique, indiquant la direction de la diffusion, et k le coefficient de diffusion.

Pour pouvoir appliquer cette équation, il faut :

a) que l'eau pénètre dans l'éprouvette uniquement par diffusion ;

b) que le coefficient de diffusion k reste constant, en particulier qu'il soit indépendant de la concentration c ;

c) que les surfaces qui limitent l'éprouvette soient saturées dès l'instant de leur contact avec l'eau ;

d) que la diffusion se fasse dans une seule direction, celle de la variable x, les surfaces latérales n'intervenant pas.

L'équation (1) s'intègre facilement, et en tenant compte des conditions aux limites suivantes :

pour $t = 0$ $c = 0$ pour toutes valeurs de x,

$t \neq 0$ $c = c_1$ pour chaque point de la surface,

$t = \infty$ $c = c_1$ pour chaque point de l'éprouvette.

on aboutit à l'expression qui donne la concentration relative $\frac{q}{q_\infty}$ en fonction du temps :

$$(2) \qquad \frac{q}{q_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2}\left(e^{-\frac{\pi^2 kt}{4a^2}} + \frac{1}{9}\,e^{-\frac{9\pi^2}{4}\frac{kt}{a^2}} + \frac{1}{25}\,e^{-\frac{25\pi^2}{4}\frac{kt}{a^2}} + \dots\right)$$

q étant l'accroissement de masse à l'instant t,

q_∞ : l'accroissement limite, qui correspond à la saturation,

$2a$ l'épaisseur de l'éprouvette.

1. La première application de cette formule aux hauts polymères a été faite par ANDREWS et JOHNSTONE (2) pour la détermination du coefficient de diffusion de l'eau dans des feuilles minces de caoutchouc. En utilisant la relation (2) ces auteurs ont établi une correspondance numérique entre q/q_∞ et kt/a^2, qui permet d'obtenir, par interpolation, la valeur de kt/a^2 pour une valeur déterminée de la concentration relative. Au cours de leurs calculs, il est apparu à ces auteurs que, pour des concentrations relatives supérieures à 36 %, correspondant à des valeurs de $kt/a^2 > 0{,}1$, on peut, sans erreur sensible, réduire la série (2) à son premier terme et se servir de l'expression simplifiée

$$(3) \qquad \frac{kt}{a^2} = -\frac{4}{\pi^2}\log\left|\frac{\pi^2}{8}\left(1 - \frac{q}{q_\infty}\right)\right|$$

2. D'autre part STEPHAN (³) a montré, par voie empirique, que la série (2) tend, pour des valeurs très petites de kt/a^2, vers une expression limite qui s'écrit

$$\frac{q}{q_\infty} = 2\sqrt{\frac{kt}{\pi a^2}}. \tag{4}$$

On a donc (*) :

$$\left(\frac{q}{q_\infty}\right)^2 : \left(\frac{kt}{a^2}\right) = \frac{4}{\pi} = 1{,}273. \tag{5}$$

Le tableau I montre clairement que les valeurs données par ANDREWS et JOHNSTONE, obtenues à partir de la relation (2), satisfont à la relation (5). En particulier on voit que cette dernière formule est vérifiée jusqu'à mi-saturation ($q/q_\infty = 0{,}5$).

TABLEAU I

Vérification de la relation (5).

Domaines de validité	$\frac{q}{q_\infty}$ (A & J)	$\left(\frac{q}{q_\infty}\right)^2$	$\frac{kt}{a^2}$ (A & J)	$\left(\frac{q}{q_\infty}\right)^2 \Big/ \frac{kt}{a^2}$	$\left(\frac{kt}{a^2}\right)_{corr.}$
Formule (4)	0,1	0,01	0,009	1,11	0,0078
	0,119	0,0141	0,01	1,41	0,0111
	0,196	0,0384	0,03	1,28	0,0302
	0,2	0,04	0,031	1,29	0,0315
	0,252	0,0635	0,05	1,27	
	0,3	0,09	0,069	1,30	0,0708
Formules (3)	0,357	0,127	0,1	1,27	
	0,4	0,16	0,125	1,28	0,126
	0,5	0,25	0,197	1,27	
	0,504	0,254	0,2	1,27	
	0,6	0,36	0,289	1,25	
	0,698	0,487	0,4	1,22	
	0,8	0,64	0,569	1,12	
	...				
	1,0	1,0			

La 1re et la 3e colonne reproduisent les chiffres donnés par ANDREWS et JOHNSTONE. La 4e colonne qui rassemble les valeurs de $\left(\frac{q}{q_\infty}\right)^2 : \frac{kt}{a^2}$ montre que la relation (5) est vérifiée de façon suffisamment exacte sauf pour les premières valeurs de $\frac{q}{q_\infty}$. En admettant l'exactitude de la relation (5), la 5e colonne donne les valeurs corrigées de $\frac{kt}{a^2}$.

(*) On peut transformer la formule (4) en y remplaçant q_∞ : V par c_1 et a par V/S, c_1 étant la concentration de saturation, V le volume de l'éprouvette, S sa surface sans les surfaces latérales. On retrouve alors une formule classique $\frac{q}{S} = 2c_1\sqrt{\frac{kt}{\pi}}$ qui donne la valeur approximative de la quantité de fluide ayant pénétré dans un cylindre semi-infini par unité de surface de base au bout du temps t si la concentration extérieure du fluide reste constante : c_1.

Ainsi, pour chaque concentration relative, on peut facilement déterminer la valeur de kt/a^2 ; soit par l'expression (5) (jusqu'à 50 %), soit par l'expression (3) (à partir de 36 %). Pour chaque valeur de q/q_∞, il est donc possible de remplacer l'emploi toujours délicat de tables, par celui d'une formule algébrique simple.

3. La validité de ces expressions peut être contestée *a priori* si on les utilise pour des plaques parallélépipédiques dont la surface latérale est loin d'être négligeable (*). Mais on peut tenir compte de cette surface d'une façon simple, valable avec une bonne approximation. Il suffit de prendre plusieurs éprouvettes de même longueur l, découpées dans la même plaque, dont les largeurs sont entre elles dans un rapport simple, 1/2, 1/4... On peut alors considérer que la plus large des éprouvettes, de largeur λ, est

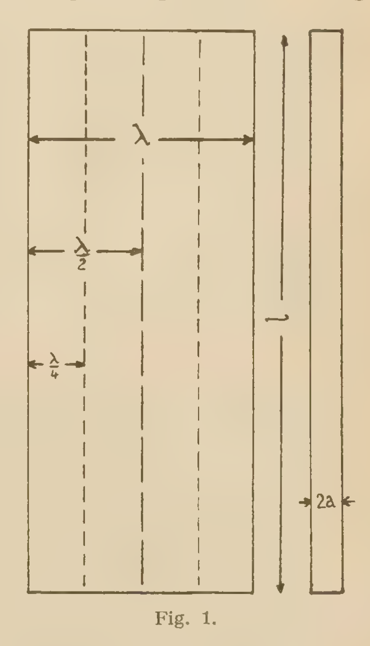


Fig. 1.

identique, au point de vue absorption, à 2 éprouvettes de largeur égale à $\lambda/2$ auxquelles il faut retrancher 2 surfaces latérales, soit $2 \times 2\,al$, ou encore à 4 éprouvettes de largeur $\lambda/4$ moins 6 surfaces latérales, soit

(*) On pourrait croire que l'imperméabilisation des surfaces latérales résoudrait cette difficulté d'une manière très simple. Nous devons faire remarquer que nous ne connaissons pas de vernis ni d'autre matériau capable de rendre imperméable une surface par application simple. Des essais avec de la paraffine nous ont montré que l'application d'une couche, même assez épaisse, ne produit qu'un simple ralentissement de la diffusion. Seule peut-être, une métallisation de ces surfaces aurait donné des résultats attendus, mais une telle technique est très difficile à mettre en œuvre de façon correcte.

$6 \times 2\,al$ (fig. 1). On doit donc avoir pour un temps d'immersion donné :

$$(6) \qquad 2q_{\frac{\lambda}{2}} - q_{\lambda} = 2l\mu$$

$$(7) \qquad 4q_{\frac{\lambda}{4}} - q_{\lambda} = 6l\mu$$

μ étant l'excédent de masse qui a pénétré pendant ce temps par l'unité de longueur de la face latérale.

Il est facile de calculer cet excédent pour le périmètre p de l'éprouvette et d'en déduire immédiatement la quantité d'eau qu'elle aurait absorbée si sa surface latérale avait été imperméable. En même temps, on élimine par là même l'effet possible d'une anisotropie de l'éprouvette et dans le cas échéant, on peut en évaluer la grandeur (*).

Tableau II

Évaluation du terme correctif $2l\mu$, pour les éprouvettes de celluloïd dans la vapeur saturante ($\lambda = 40$).

t jours	q_{40} mg	q_{20} mg	q_{10} mg	$2q_{20} - q_{40} = 2l\mu$	$\frac{1}{3}(4q_{10} - q_{40}) = 2l\mu$	$2q_{10} - q_{20} = 2l\mu$
1	116	65	40	14	14,7	15
5	270	150	87	30	26	24
12	407	217	122	27	27	27
35	627	325	173	23	22	21
56	705	357	185	9	12	13
128	768	386	195	4	4	4

Le tableau II légitime cette méthode d'élimination des surfaces latérales d'une manière satisfaisante comme le montre la concordance des 3 dernières colonnes donnant l'excédent d'eau qui a pénétré par une partie de la surface latérale, (c'est-à-dire la quantité $2\,l\mu$), évalué de trois manières différentes.

Méthode d'expérimentation. — Les premières expériences ont été effectuées sur des éprouvettes parallélépipédiques d'acétate de cellulose, de celluloïd (tous deux transparents) et de plexiglas, d'origine commerciale, toutes découpées dans des plaques de faible épaisseur. La longueur de toutes les éprouvettes a été fixée à 100 mm, tandis que leur largeur était respectivement 40, 20, 10 et 5 mm. Nous opérions donc avec des séries d'éprouvettes de même nature dont les masses étaient dans des rapports simples, 1/2, 1/4, 1/8, alors que leurs surfaces totales variaient dans des rapports très différents en raison de l'importance relative des surfaces latérales d'une éprouvette à l'autre.

Pour chaque matière nous avons préparé deux séries identiques d'éprouvettes que nous avons desséchées préalablement dans le vide en présence d'anhydride phosphorique. La courbe (I) de la figure 2 représente la perte de masse d'une éprouvette en acétate de cellulose au cours de cette opération que nous appellerons par la suite « dessication primitive » à partir de « l'état naturel ». La courbe (II) de la même figure est une transposition semi-logarithmique de la courbe (I). On voit qu'elle est une droite à partir d'un certain taux de perte de masse (*).

Après avoir atteint un état stable, nous nous sommes proposé de suivre la diffusion de l'eau dans nos éprouvettes. Une série de chaque sorte d'éprouvettes a été plongée dans de l'eau distillée et une autre a été placée dans la même enceinte dans la vapeur saturante de cette masse d'eau pour permettre de suivre la diffusion simultanément dans l'eau liquide et dans la vapeur saturante (*).

L'enceinte a été ouverte à des intervalles de temps croissants, les éprouvettes ont été essuyées avec un chiffon sec (*) et pesées avec une balance sensible. Après stabilisation de la masse des éprouvettes provoquée par la saturation, nous avons suivi la désorption dans le vide, en présence d'anhydride phosphorique (*).

(*) On peut facilement trouver d'autres formes d'éprouvettes permettant l'élimination des surfaces latérales. En particulier, si on considère 2 éprouvettes découpées dans la même plaque mais dont les dimensions (longueur l et largeur λ) sont respectivement dans le rapport de 1 à 2, on a immédiatement le terme correctif : $p\mu$, en effet $4q_{\frac{\lambda}{2},\frac{l}{2}} - q_{\lambda, l} = p\mu$. De plus on tient compte ainsi de l'effet des coins.

(*) Rien ne nous permet d'affirmer que nous avons éliminé toute l'humidité que contenait la matière. Un autre desséchant, le $CaCl_2$ par exemple, aurait certainement donné un état d'équilibre différent. Toutefois, nous pouvons admettre que l'état d'équilibre obtenu correspond pratiquement à un dessèchement total : le P_2O_5 est en effet un desséchant puissant dont l'équilibre ne correspond qu'à la présence de 10^{-8} g d'eau par litre.

(*) Pour permettre l'établissement rapide de la saturation de l'atmosphère par la vapeur d'eau, l'air a été évacué par une pompe à vide.

(*) Nul doute que cette opération ne peut être définie avec rigueur. Aussi, pour éviter l'erreur due à la perte de poids des éprouvettes durant les pesées, on peut déterminer leur masse exacte, soit par extrapolation (en faisant par exemple 3 pesées en 10 minutes après l'essuyage), soit encore en enfermant l'éprouvette rapidement essuyée dans une boîte d'aluminium pour éviter l'évaporation de l'eau. Ces méthodes ont été l'une et l'autre utilisées et l'on peut affirmer que, par suite de la masse relativement importante de nos éprouvettes, les corrections dues à une évaporation pendant l'essuyage et la pesée sont tout à fait négligeables.

(*) Quelques éprouvettes ont été soumises à un second cycle d'absorption et de désorption.

Toutes les expériences ont été faites à la température de 18°C.

Résultats expérimentaux. — 1° *Plexiglas* (2*a* = 3 mm.). Des 3 matériaux mentionnés plus haut, c'est le plexiglas qui fournit les résultats qui s'accordent le mieux avec les prévisions théoriques.

Les courbes de la figure 3 indiquent la marche de la diffusion dans les différentes éprouvettes au cours de l'absorption et de la désorption. On voit que les éprouvettes immergées dans l'eau absorbent plus d'eau en un temps donné que celles qui sont plongées dans la vapeur saturante. L'écart relatif est de l'ordre de 3 %.

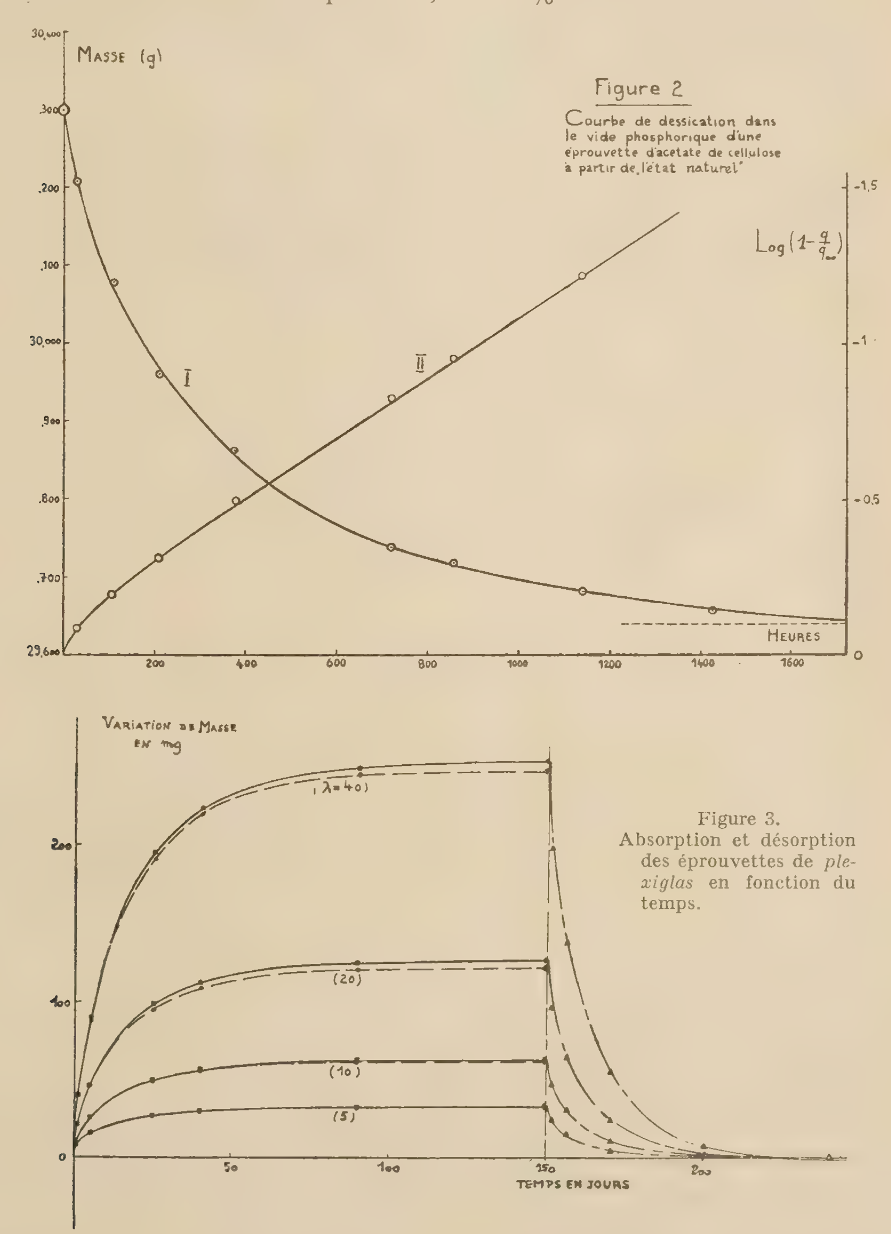
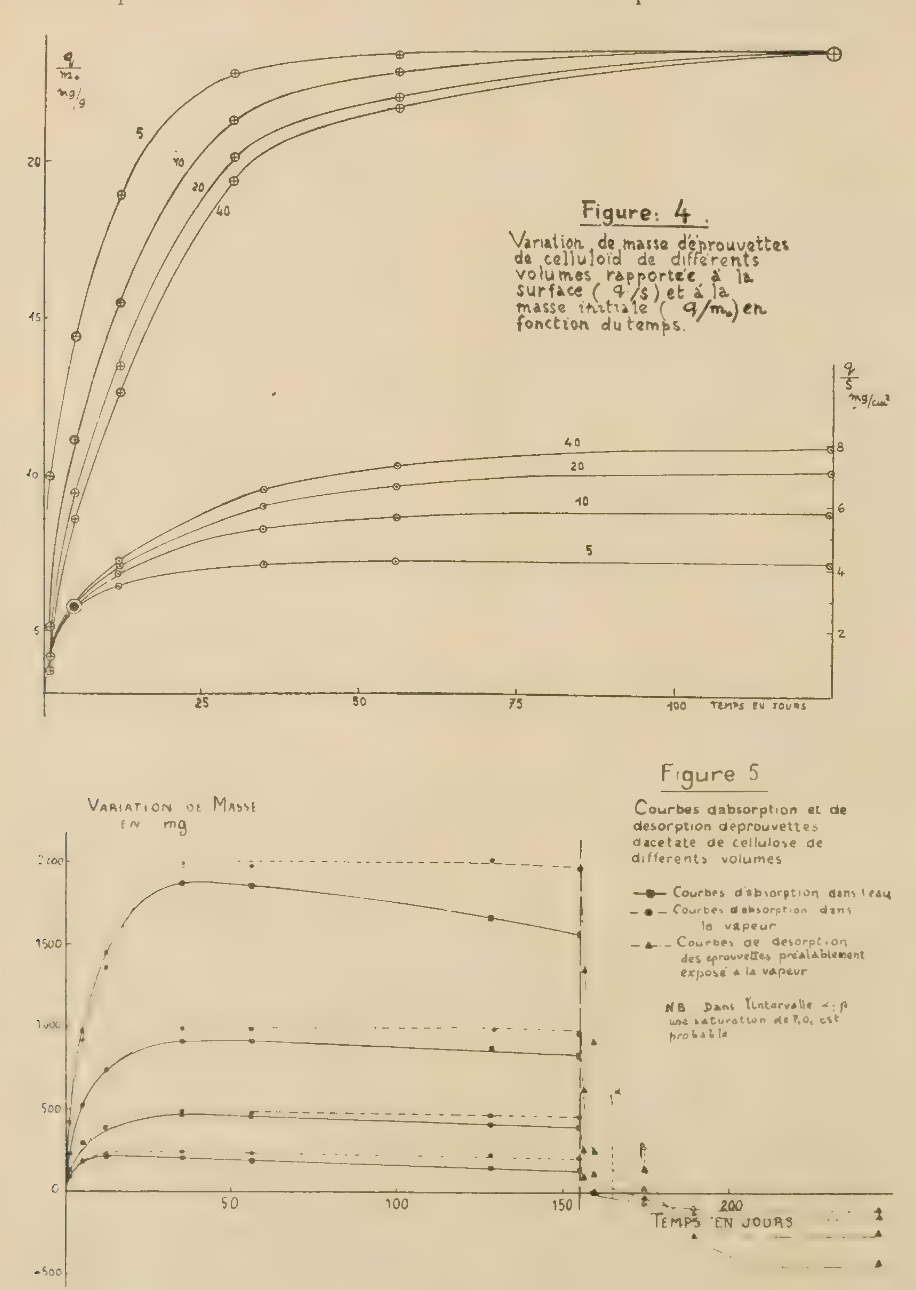


Figure 3.
Absorption et désorption des éprouvettes de *plexiglas* en fonction du temps.

Le plexiglas retrouve sa masse initiale après désorption, mais les courbes de désorption ne correspondent pas exactement aux courbes d'absorption. La quantité d'eau perdue pendant les premières 24 heures

est de 20 % supérieure à celle absorbée pendant le premier jour de l'absorption.

2° *Celluloïd* ($2a$ = 5,8 mm.). La marche de la diffusion semble identique dans l'eau et dans la vapeur saturante. Ici non plus, les courbes de désorption ne correspondent pas aux courbes d'absorption. De plus, on observe pendant cette opération un écart systématique entre la série préalablement plongée dans l'eau et celle qui avait été exposée à la vapeur saturante. La première série abandonne plus facilement son eau que la seconde.



Les masses finales, après désorption, sont toutes inférieures aux masses initiales avant l'absorption, ce qui laisse supposer que, parallèlement à la désorp-

tion d'eau, il y a un départ de produits solubles et volatils (camphre) (*).

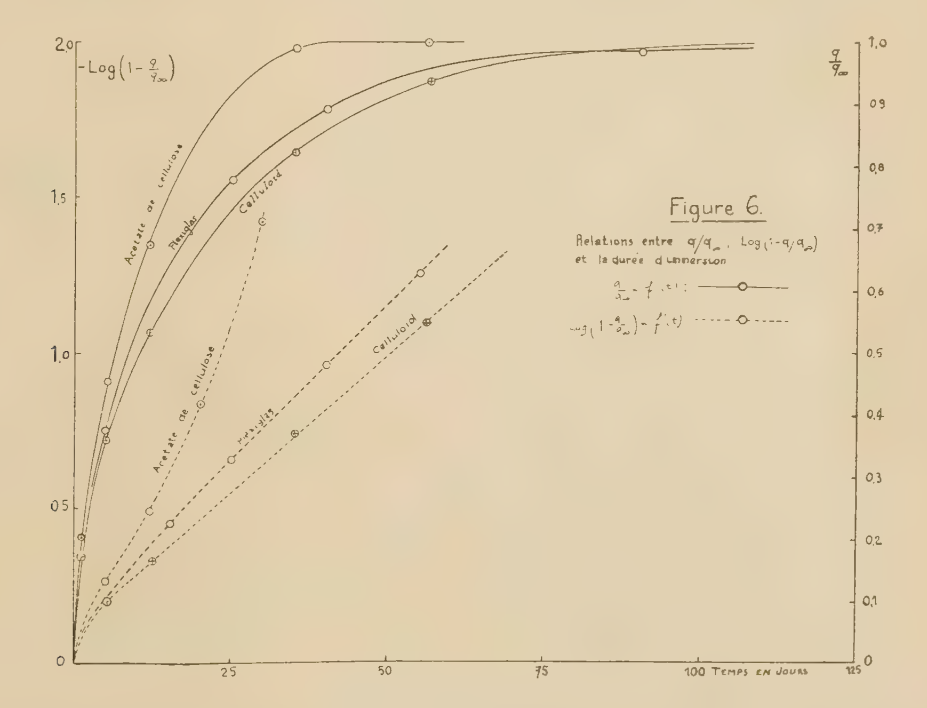
La perte finale de masse est proportionnelle à la surface des éprouvettes et non à leur masse initiale : nous constatons une perte moyenne de 0,32 mg/cm² pour la série préalablement exposée à la vapeur, et de 0,50 mg/cm² pour la série préalablement immergée dans l'eau.

La figure 4 nous indique clairement que l'accroissement de la masse d'une éprouvette est proportionnel à sa surface dans la phase initiale de l'absorption et qu'il finit par être proportionnel à sa masse initiale. Ce fait, valable d'ailleurs pour le plexiglas, est une vérification expérimentale des conditions aux limites

(*) On observe d'ailleurs déjà dans la phase finale de l'absorption une faible diminution de masse.

y déplaçaient les molécules étrangères qui s'y trouvent (plastifiant). Ces dernières quittent donc la matière à condition qu'elles soient solubles dans l'eau ou volatiles. La différence des maxima entre les courbes d'absorption dans l'eau et dans la vapeur provient de la différence de nature du milieu extérieur qui est plus ou moins capable d'absorber ces molécules déplacées.

Les courbes de désorption des éprouvettes d'acétate de cellulose préalablement exposées à la vapeur saturante (représentées sur la figure 5) présentent la même allure que celles obtenues par les éprouvettes de celluloïd. On trouve aussi que la perte finale est proportionnelle à la surface des éprouvettes, ce qui



laisse supposer que la diffusion des molécules déplacée que nous avons adoptées pour intégrer l'équation de Fick (1).

3° *Acétate de cellulose* ($2a = 5{,}8$ mm). La figure 5 montre que les anomalies signalées pour les éprouvettes de celluloïd se trouvent augmentées pour celles d'acétate de cellulose. L'accroissement de masse pendant la phase d'absorption passe par un maximum qui est très accentué pour les éprouvettes immergées dans l'eau. Tout se passe comme si les molécules d'eau qui pénètrent dans le réseau macromoléculaire laisse supposer que la diffusion des molécules déplacées vers l'extérieur est très lente et on peut même dire que, pendant le cycle de 250 jours d'absorption et de désorption, elle n'a pas dépassé sa phase initiale durant laquelle on observe cette proportionnalité. Nous avons constaté une perte moyenne de :

4,7 mg/cm² pour les éprouvettes préalablement placées dans la vapeur saturante,

et 13,8 mg/cm² pour celles qui avaient été immergées dans l'eau.

D'autre part, alors qu'on observe encore la proportionnalité à la surface pendant la première phase de

l'absorption (*), l'accroissement relatif de masse ne tend plus vers une valeur fixe comme dans le cas du celluloïd. Le maximum par lequel il passe a pourtant une valeur à peu près fixe, qui est de l'ordre de 68 mg d'eau absorbée par gramme d'acétate.

4° *Etude comparative des 3 matériaux.* — La figure 6 donne une vue d'ensemble comparative des résultats obtenus avec ces 3 matériaux. On y a indiqué les variations relatives des masses de la plus grande des éprouvettes de chaque série et la variation de la quantité log. $(1 - q/q_\infty)$ en fonction du temps d'immersion.

Tandis que le plexiglas et le celluloïd donnent une droite en coordonnées semi-logarithmiques (à partir de 36 % de la saturation), la courbe analogue pour l'acétate a une allure différente. Si, par généralisation, on identifie la variation du coefficient de diffusion k avec la variation de la pente de la courbe log $(1 - q/q_\infty) = f'(t)$, on doit conclure que k croît avec la concentration. Ainsi les conditions qui limitent l'emploi de la loi de Fick (1) ne sont pas satisfaites pour l'acétate de cellulose et l'équation (1) n'est plus qu'une loi limite.

Toutefois, on peut se demander pourquoi la courbe semi-logarithmique correspondant à la dessication primitive (courbe II de la fig. 2) est une droite. L'explication de ce fait est qu'à l'état naturel l'acétate ne contenait que 30 % de la quantité d'eau qu'il pouvait contenir dans un milieu saturé d'humidité. Nous devons donc conclure qu'à cette concentration d'eau, le phénomène de variation de k n'a pas lieu.

Sheppard et Newsome ([4]) ont d'ailleurs remarqué que l'acétate de cellulose présente une particularité d'autotransformation au voisinage de 75 % d'humidité relative, dont l'origine serait une nouvelle orientation moléculaire. Cette transformation ne peut pas avoir lieu quand on dessèche la matière qui ne contient que 30 % de son taux maximum d'humidité répartie de façon homogène. Par contre, en présence de la vapeur saturante, elle a lieu dès le début de l'absorption, car la transformation moléculaire a lieu immédiatement dans chaque région où la concentration relative atteint cette valeur critique de 75 %.

5° *Variation du coefficient de diffusion avec la concentration.* — Nous avons déterminé par les 2 méthodes indiquées les coefficients de diffusion de ces différents matériaux pour des concentrations croissantes en eau.

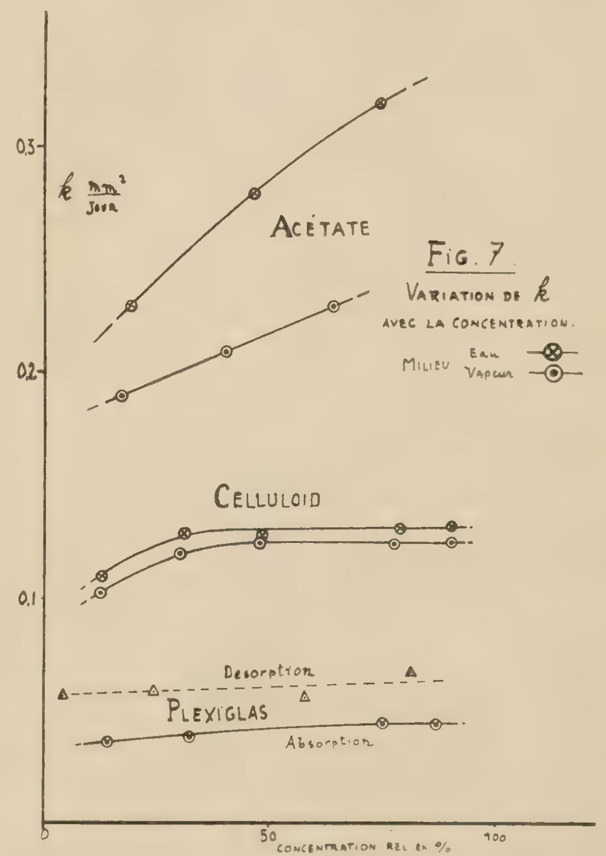
(*) Nous avions respectivement après les premières 24 heures d'immersion :
4,2 ; 4,4 ; 4,1 ; 4,0 mg/cm² pour la série dans la vapeur ;
4,3 ; 4,2 ; 4,1 ; 4,0 mg/cm² pour la série dans l'eau.

Rappelons que l'on peut employer la formule (4) jusqu'à 50 % de la saturation et que l'on a :

$$k_1 = \frac{\pi a^2}{4q_\infty^2} \cdot \frac{q^2}{t}. \qquad (8)$$

D'autre part, à partir de 36 % de la saturation l'équation (3) est valable, et nous avons numériquement :

$$k_2 = -\frac{a^2}{t}\left[0{,}933 \,\mathrm{Log}\left(1 - \frac{q}{q_\infty}\right) + 0{,}0851\right]. \qquad (9)$$



Ces formules ont été utilisées dans l'intervalle de leur validité. C'est ainsi que nous avons pu donner une série de déterminations de k pour différentes concentrations relatives.

La figure 7 illustre la variation de k en fonction de la concentration pour les 3 matériaux en régime d'absorption, dans l'eau et dans la vapeur saturante. Le tableau III donne les résultats numériques obtenus. Nous avons tenu compte de la correction relative aux faces latérales que nous avons indiquée précédemment.

Nous constatons d'une manière générale que k

augmente avec la concentration et que sa valeur est plus grande pour l'eau liquide que pour la vapeur saturante.

Malheureusement, d'après ces expériences, on ne peut pas déterminer nettement la variation de k avec la concentration, puisque, pour une concentration relative donnée en régime d'absorption, la répartition des molécules d'eau n'est pas uniforme dans la masse des éprouvettes : à chaque niveau d'égale concentration correspond un coefficient de diffusion propre. Aussi, le tableau III ne donne-t-il qu'une moyenne de ces valeurs. Néanmoins, il est à remarquer que k reste constant pour le plexiglas et le celluloïd à partir d'une certaine concentration.

Tableau III

Variation du coefficient de diffusion au cours de l'absorption en fonction de la concentration moyenne.

Mat.	Milieu	Conc. max: c_1 g/cm^3	t jours	q^2/t g^2/jour	q/q_∞	k_1 mm^2/jour	k_2 mm^2/jour
Acétate	vapeur	0,086	1	0,116	0,17	0,19	0,205
			5	0,128	0,40	0,21	
			12	0,137	0,64		0,23
	eau	0,0804	1	0,124	0,19	0,23	
			5	0,150	0,46	0,28	0,28
			12		0,74		0,32
Celluloïd	vapeur	0,0331	1	0,092	0,126	0,10	
			5	0,107	0,30	0,12	
			12	0,113	0,48	0,126	0,126
			35	0,101	0,776		0,125
			56	0,085	0,90		0,126
	eau	0,0331	1	0,098	0,13	0,11	
			5	0,115	0,31	0,129	
			12	0,114	0,48	0,128	0,128
			35	0,105	0,79		0,132
			56	0,085	0,907		0,133
Plexiglas	vapeur	0,020	1	0,00121	0,14	0,037	
			5	0,00125	0,326	0,038	(0,036)
			25	0,00140	0,757	(0,043)	0,046
			40	0,00112	0,875		0,045
	eau	0,0205	1	0,00125	0,144	0,037	
			5	0,00134	0,323	0,039	
			25	0,00144	0,748	(0,042)	0,046
			40	0,00116	0,866		0,044

Remarquons encore que l'augmentation de k avec la concentration est explicable dans une certaine mesure par le gonflement des éprouvettes. En effet, les 2 expressions (8) et (9) montrent que k est proportionnel à a^2 ; par conséquent un gonflement relatif $\Delta a/a$ amène une variation relative : $2\frac{\Delta a}{a}$, du coefficient de diffusion (*).

Quant à la désorption, il est illusoire de vouloir déterminer un coefficient de diffusion pour les deux derniers matériaux qui, à la fin de l'essai, ont perdu une partie de leur masse initiale. Un tel coefficient serait relatif à un mélange inconnu d'eau et de plastifiant. Par contre, on peut faire de façon valable cette détermination pour le plexiglas qui retrouve sa masse initiale après la désorption. On constate alors que les valeurs de k ont presque doublé pendant cette phase et que k diminue avec la concentration. Sur la figure 7 on a représenté également la variation de k pour le plexiglas en régime de désorption. Remarquons encore que le coefficient de diffusion pour l'acétate de cellulose déduit de la courbe de dessication primitive (fig. 2) a une valeur de 0,19 mm^2/jour qui est précisément égale au coefficient de diffusion pendant la première phase de l'absorption.

Quant au deuxième cycle d'absorption, notons simplement que les coefficients de diffusion obtenus par la même méthode pour différentes concentrations sont, en ce qui concerne le celluloïd et l'acétate, légèrement supérieurs pour chaque valeur de la concentration à ceux qui correspondent au premier cycle : l'appauvrissement en plastifiant favorise la diffusion.

6° *Variations du module d'Young au cours de l'absorption.* — L'eau qui pénètre dans la matière l'assouplit, car elle joue le rôle d'un plastifiant. L'absorption dilate la maille du réseau des macromolécules (gonflement) et il en résulte une plus grande liberté dans leur déplacement mutuel. C'est ainsi qu'on constate une diminution de la rigidité (qui est très probablement accompagnée d'une augmentation de l'allongement de rupture, ces deux caractéristiques variant en général en sens contraire).

La figure 8 représente la variation du module d'Young, E, en fonction de la quantité d'eau absorbée, mesurée par la méthode de Le Rolland [5]. Le tableau IV donne des résultats numériques relatifs à ces expériences.

La méthode de mesure du module d'élasticité a une importance capitale dans l'interprétation des courbes de la figure 8. On sait en effet que la méthode de Le Rolland utilise, pour la mesure de la rigidité d'une éprouvette, les déformations de flexion. Or

(*) Des expériences sont en cours pour déterminer les valeurs de $\Delta a/a$ pendant l'absorption. Toutefois il semble que la variation de k soit supérieure à celle qu'on peut ainsi prévoir, le gonflement étant toujours inférieur à $\frac{q_\infty}{V}$.

celle-ci fait intervenir très inégalement (*) les différentes régions de l'éprouvette plus ou moins éloignées de la fibre neutre (plan défini par l'équation $x = 0$). Si nous avions mesuré le module E par une méthode utilisant une déformation homogène (traction), nous aurions obtenu la droite AB qui relie les points initiaux et finaux de nos courbes de la figure 8, points qui correspondent à un état homogène de la matière. Nous constatons, en effet, que le module de l'acétate de cellulose, avant sa « dessication primitive », — il contenait alors 2,3 % d'eau répartis d'une façon homogène dans la masse de l'éprouvette, — est : 238 kg/mm², et le point ainsi défini se place exactement sur la droite AB. La concordance est bonne et nous pouvons affirmer que la droite AB indique bien la perte de régidité qu'on obtiendrait soit par la méthode Le Rolland, mais avec une répartition uniforme de l'eau dans la masse de la matière, soit en régime de diffusion, par une méthode de mesure de déformation homogène.

Inversement, pendant la dessication, ce sont d'abord les zones superficielles qui retrouvent leur rigidité primitive.

Si le phénomène d'absorption était réversible, nous trouverions une courbe symétrique par rapport au centre de la corde AB qui relie les points extrêmes de nos courbes. Le celluloïd préalablement exposé à la vapeur satisfait approximativement à la condition de réversibilité : la différence relative entre la quantité d'eau qui a pénétré dans la matière et celle qui en est sortie, pendant les premières 24 heures d'absorption ou de désorption, n'est que 5 % et nous retrouvons la symétrie indiquée (voir fig. 8).

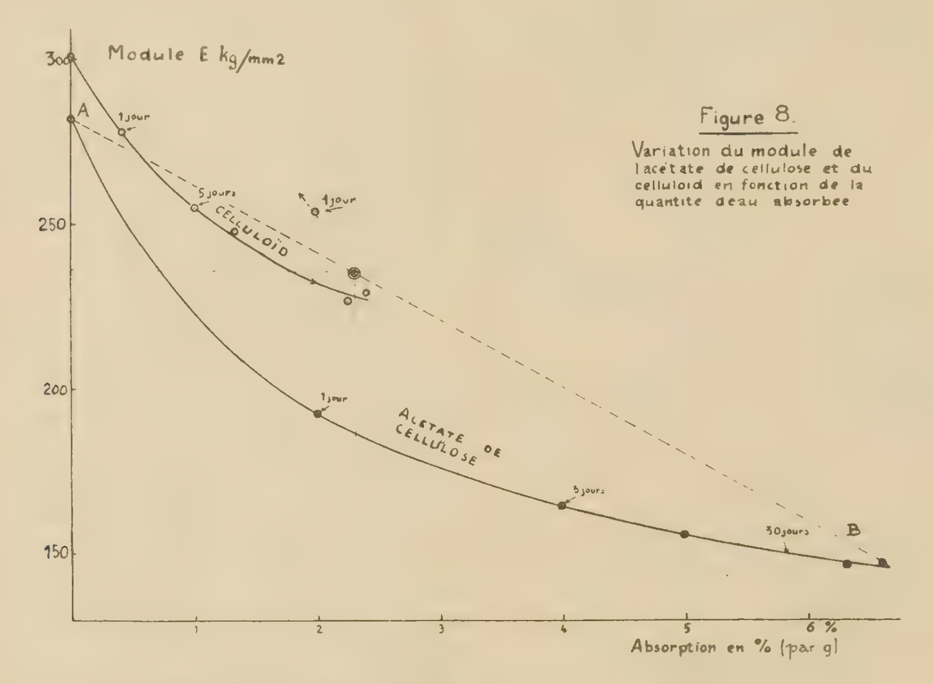


Figure 8.
Variation du module de l'acétate de cellulose et du celluloid en fonction de la quantité d'eau absorbée

(*) La flèche est inversement proportionnelle au cube de l'épaisseur.

Tableau IV

Variation du module d'Young au cours de l'absorption (valeurs moyennes).

	Modul E (en kg/mm²)			Perte de rigidité %		Taux de saturation
	$t = 0$	$t = 1$ j	$t = \infty$	$t = 1$ j	$t = \infty$	g d'eau/ g matière
Plexiglas	310	295	274	5 %	12 %	0,017 %
Celluloïd	300	276	226	8 %	25 %	0,024 %
Acétate	283	192	145	31 %	48 %	0,068 %

7° *Coloration des éprouvettes.* — Avant de passer à la discussion des autres résultats, signalons une particularité des éprouvettes de celluloïd et d'acétate de cellulose. Elle consiste en une coloration au voisi-

nage de la saturation. Initialement, ces deux matériaux étaient translucides et légèrement colorés en gris bleuâtre ; à la saturation, l'acétate se colore en rose, le celluloïd en vert foncé, tout en gardant d'ailleurs leurs translucidité. Cette coloration disparaît très vite avec la désorption et réapparaît lors d'une nouvelle saturation. L'interprétation de cette particularité réside probablement dans un changement d'orientation moléculaire de ces matériaux. On n'observe rien de semblable avec le plexiglas.

8° *Phénoplastes*. — Nous avons fait également quelques expériences sur des éprouvettes de résines phénoliques d'origine commerciale, chargées de farine de bois, qui n'avaient pas été desséchées préalablement. Pour donner un sens à ces expériences, nous avons observé parallèlement une éprouvette témoin en celluloïd prise également à « l'état naturel ».

De même que précédemment, une éprouvette de chaque espèce a été immergée dans l'eau distillée et une autre dans la vapeur saturante (*).

La figure 9 illustre le résultat des pesées successives. On remarque tout d'abord la nette différence entre l'allure des courbes des phénoplastes A, B et D et celle du celluloïd C, donnant l'accroissement relatif de masse en fonction du temps d'immersion. Les premières ont la particularité de présenter une partie presque linéaire, puis elles s'aplatissent rapidement en formant un véritable coude pour atteindre le palier de saturation, tandis que la courbe C a la même allure que celle étudiée précédemment. En particulier, une transposition semi-logarithmique de cette courbe présente la partie droite caractéristique (fig. 6),

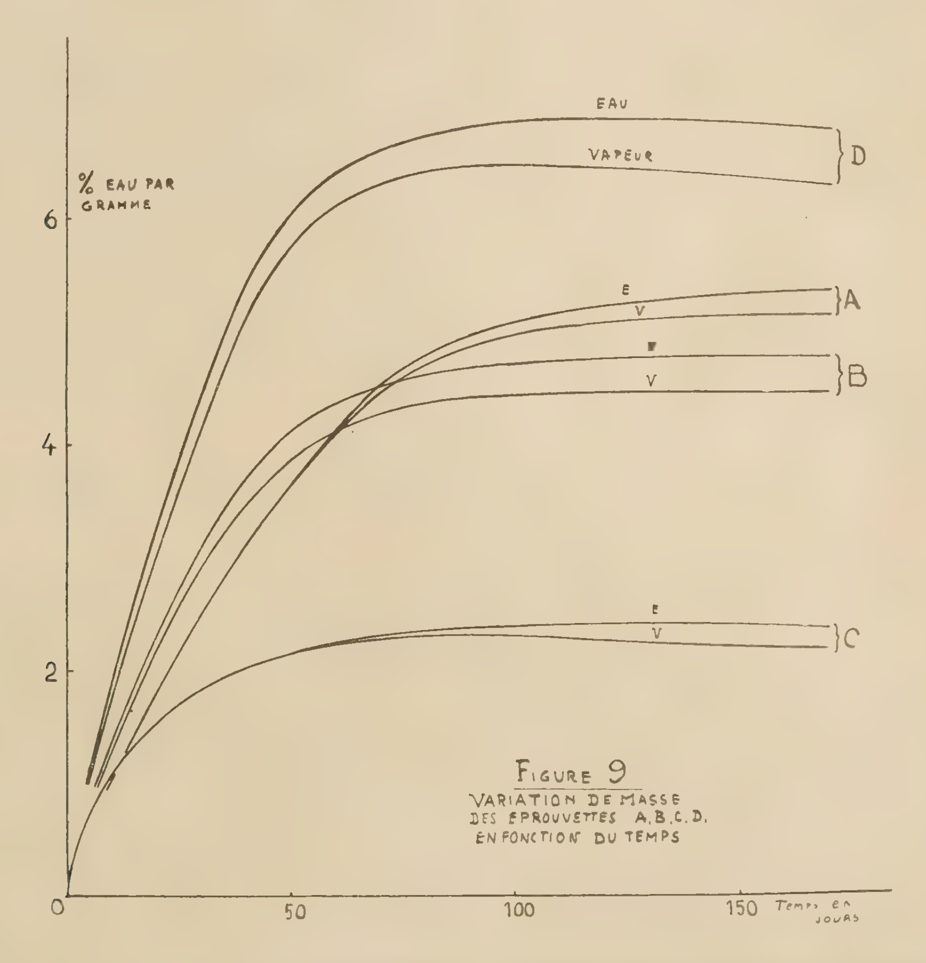


FIGURE 9
VARIATION DE MASSE DES ÉPROUVETTES A.B.C.D. EN FONCTION DU TEMPS

Il va de soi que, pour les matériaux A, B, D, E.

(*) Ces expériences ont été faites sur des éprouvettes découpées dans la même plaquette : A, B, D, E ayant sensiblement même volume et même surface (longueur 100 mm, largeur 20 mm épaisseur moyenne 3,2 mm).

l'équation de Fick et sa conséquence, la relation parabolique (équation (5)), ne sont pas applicables, mais on peut poser, en généralisant : $q^n = At$, c'est-à-dire :

$$n \operatorname{Log} q = \operatorname{Log} A + \operatorname{Log} t. \tag{10}$$

La figure 10 montre effectivement que Log q est une fonction linéaire de Log t si on néglige les parties initiales et finales des courbes ; la pente de ces droites — c'est-à-dire la constante n — varie de 1,2 à 1,4 pour les quatre matériaux étudiés.

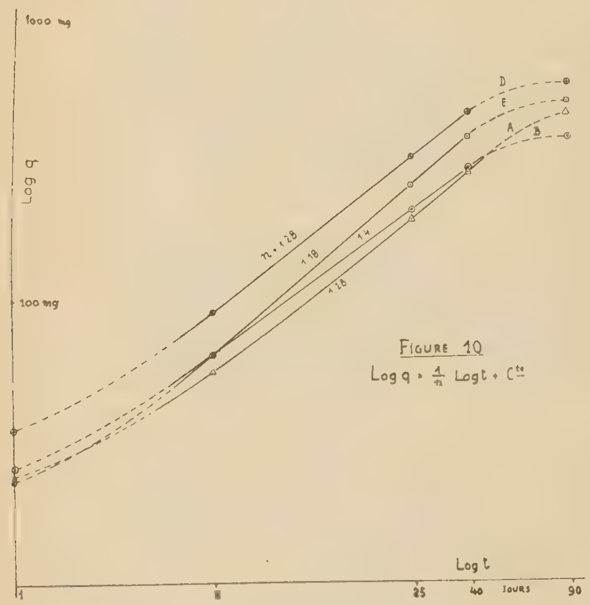


Figure 10

$\operatorname{Log} q = \frac{1}{n} \operatorname{Log} t + C^{te}$

Des expériences du même genre ont montré que la différence d'allure des courbes d'absorption n'est due ni à un ralentissement de la diffusion par la pellicule peu perméable de résine qui couvre ces plaquettes (par suite de leur moulage) ni aux charges qui se trouvent incorporées dans la masse. Des éprouvettes dont on a enlevé la peau protectrice, et celles en phénol formol pur (transparent) ont le même comportement que celles qui correspondent aux courbes A, B, D. En particulier la constante n est du même ordre de grandeur.

Il est certain que, pour ces matériaux, la loi de Fick n'est même plus une loi limite idéale et qu'il s'agit d'une diffusion de nature toute différente. Pour s'en convaincre, il suffit de constater que l'étendue de la variation de k est telle qu'on ne peut plus même approximativement admettre sa constance. En effet, en comparant les quantités d'eau absorbée et désorbée pendant la phase initiale de ces deux opérations, nous constatons pour la matière E, par exemple, un accroissement de masse de 11 mg pour le premier jour d'absorption, et une perte de masse de 85 mg pour le premier jour de la désorption. Or, si la relation parabolique (5) s'appliquait, le coefficient k varierait dans le rapport de 1 à 60 pour les concentrations extrêmes (*).

Le même caractère de diffusion a été observé par Barrère [6] pour les matériaux zéolitiques et King [7] pour la kératine. Ces auteurs appellent ce phénomène « diffusion autocatalytique ».

L'interprétation de ce phénomène devrait être recherchée dans la structure particulière de ces matériaux. On sait [8] que les résines phénoliques ont un réseau macromoléculaire tridimensionnel où tout mouvement macro-brownien est impossible ; on doit alors admettre des discontinuités permanentes de structure sous forme de micro-fissures et de crevasses. Au contraire on reconnaît aux 3 matériaux étudiés précédemment une structure fibreuse où le mouvement macro-brownien est possible. La diffusion se fait par des discontinuités momentanées de structure, par des trous qui se créent et disparaissent à chaque instant dans le réseau macromoléculaire (diffusion activée).

D'autres travaux sont actuellement en cours (en particulier sur le gonflement et sur l'effet de la température) pour éclaircir ce problème.

Résumé. — 1° Nous avons exposé une méthode simple de détermination du coefficient de diffusion à partir de la loi de Fick applicable aux plaquettes parallélépipédiques de matières plastiques.

2° Cette méthode nous a permis de déterminer le coefficient de diffusion de l'eau dans diverses matières thermoplastiques et nous avons pu suivre sa variation en fonction de la concentration moyenne.

3° Parallèlement nous avons montré que l'accroissement de masse, par suite de l'absorption, et la perte de masse, par suite de la désorption, sont proportionnels aux surfaces des éprouvettes dans la première phase de ces deux opérations. En outre, nous avons constaté que l'on obtient pour cet accroissement de masse une valeur limite de saturation proportionnelle au volume des éprouvettes, mais seulement dans le cas où l'échantillon ne contient ni parties solubles dans l'eau ni corps volatils.

4° Nous avons montré qu'en général, les phéno-

(*) Signalons que l'équation de Boltzmann : $\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left(k \frac{\partial c}{\partial x}\right)$ tient compte de la variation de k avec la concentration, mais son intégration se heurte à de grosses difficultés.

mènes sont qualitativement identiques dans l'eau liquide et dans la vapeur saturante. La quantité d'eau absorbée pendant un temps donné est généralement un peu supérieure (de 1 à 3 % pour des thermoplastiques, et de 5 à 10 % pour des phénoplastes) dans l'eau liquide. Toutefois, ce phénomène peut être inversé par les phénomènes anormaux signalés au paragraphe précédent.

5° La diminution de rigidité des éprouvettes au cours de l'absorption a été déterminée par la mesure de la variation de leur module d'élasticité.

6° Enfin, nous avons montré un phénomène de diffusion de nature spéciale observé avec des phénoplastes. Ce dernier point est actuellement à l'étude.

Je remercie vivement M. P. Dubois, Directeur du Centre d'Étude des matières plastiques, pour l'intérêt qu'il a bien voulu témoigner pour ce travail, et M. Y. Leduc, Chargé de Recherche, pour son aide amicale. Je tiens également à exprimer ma gratitude pour MM. les Professeurs P. Le Rolland et M. Magat pour leurs conseils éclairés.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Wroblewsky. — *Ann. Phys. Chem.*, **8**, 539, 1876.
(2) Andrews et Johnstone. — *Journ. Am. Chem. Soc.*, **46**, 640, 1924. Récemment deux auteurs : Irany. — *Ind. Eng. Chem.*, **32**, 1551, 1941, et Custers. — *Journ. Polym. Soc.*, **2**, 301, 1947, ont traité ce même sujet.
(3) Stefan. — *Sitz. Kais Ak. Wiss.*, **77**, 371, 1878.
(4) Sheppard et Newsome. — *J. Phys. Chem.*, **33**, 1817, 1929.
(4) Le Rolland. — *C. R. Ac. Sc.*, **192**, 336, 1931.
(6) Barrer. — *Proc. Roy. Soc. A.*, **167**, 392, 1938.
(7) King. — *Trans. Farad. Soc.*, **51**, 325, 1945.
(8) Houwink. — *Ind. Plastiques*, **3**, 409, 1947.

Mémoire déposé le 15 mai 1948.

UN EFFET SZILARD ET CHALMERS DANS LES DÉSINTÉGRATIONS α NATURELLES

par MM. M. HAISSINSKY et M. COTTIN.

L'effet Szilard et Chalmers proprement dit se rapporte aux transformations chimiques provoquées par des réactions nucléaires qui ne conduisent pas à un changement du nombre atomique : n, γ ; γ, n ; transitions isomériques etc. Il est important du point de vue pratique par le fait qu'il permet de séparer, d'une façon élégante et très commode, des atomes radioactifs de leurs isotopes inactifs ou, tout au moins, de donner des enrichissements très considérables du radio-isotope. Mais des transformations du même genre peuvent naturellement se produire au cours de processus nucléaires liés à un changement du nombre atomique ; désintégrations α ou β, réactions n, p ; d, n, etc., pourvu que l'énergie de recul de l'atome formé soit suffisante pour rompre la liaison chimique. Ces cas ont été peu étudiés sans doute parce qu'ils présentent peu d'intérêt pratique étant donné que les séparations d'éléments de nombres atomiques différents peuvent se faire par des méthodes chimiques ordinaires. Ces études ont cependant une grande importance théorique, sur laquelle l'un de nous a insisté ailleurs (1).

Considérons par exemple le cas des transformations :

$$^{A}_{Z}M \rightarrow {}^{A-4}_{Z-2}M' + {}^{4}_{2}He + E + E'.$$

L'énergie totale du processus nucléaire est donnée par l'énergie E emportée par les particules α et l'énergie E' de l'atome de recul. E et E' sont liés par la relation :

$$E' = \frac{4}{M'}E.$$

Si on prend le cas le plus défavorable des désintégrations naturelles, celui de UI $\xrightarrow{\alpha}$ UX1, où l'énergie des α est la plus faible ($E = 4{,}19 \cdot 10^6$ éV) et la masse de recul est la plus élevée ($M' = 234$), l'énergie de recul atteint 71 ékV, soit $1{,}6 \cdot 10^6$ Cal./mol. environ, énergie qui est plusieurs milliers de fois supérieure à celle nécessaire pour briser n'importe quelle liaison chimique. Si donc l'atome d'uranium I est engagé dans une molécule complexe stable on devrait s'attendre à ce que l'atome d'uranium X1 produit soit projeté hors de la molécule et se trouve dans un état chimique différent, même si ce dernier atome est capable, dans des conditions normales, de former le complexe en question. L'inégalité des valences des atomes centraux (U^{VI}, $UX1^{IV}$) ne pourrait que faciliter cette transformation moléculaire.

Les expériences sur l'effet Szilard ordinaire ont cependant montré que même lorsque l'énergie de recul est suffisante pour la rupture d'une molécule donnée, le rendement de la réaction chimique peut varier avec les conditions physico-chimiques du milieu entre des limites très larges et peut même être nul (*rétention* totale). Il nous a semblé par conséquent intéressant de mettre d'abord en évidence la possibilité de la réalisation de l'effet dans les désintégrations α naturelles et de déterminer en même temps le rendement de la réaction dans certaines conditions. Nous avons choisi précisément pour notre étude la transformation UI → UX1.

Starke a montré (2) que le benzoylacétonate d'uranyle pouvait être utilisé pour la séparation, par effet Szilard, de ^{239}U (23 min.) de son isotope ^{238}U qui donne naissance à celui-là sous l'action de neutrons lents. Le complexe organique est dissous après irradiation dans l'acétone et traité avec $BaCO_3$ humide. Les atomes ^{239}U sont projetés par le recul γ et se trouvent probablement à l'état des ions UO_2^{++}

$$\begin{array}{l}
C_6H_5 - C = CH - C - CH_3 \\
\quad\quad\;\; | \quad\quad\quad\;\; \| \\
\quad\quad\;\; O \searrow \quad\;\; \nearrow O \\
\quad\quad\quad\quad UO_2 \quad\quad\quad\quad\quad\quad + 2H^+ \rightarrow UO_2^{++} + 2C_6H_5\,COCH_2\,COCH_3 \\
\quad\quad\;\; O \quad\quad\quad\; O \\
\quad\quad\;\; \| \quad\quad\quad\;\; | \\
CH_3 - C - CH = C - C_6H_5
\end{array}$$

Ces ions forment avec $BaCO_3$ le carbonate double $Ba_2UO_2(CO_3)_3$ insoluble qui est entraîné par la masse de $BaCO_3$.

Nous avons vérifié que les sels de Th dont UX1 est isotope se comportent d'une façon tout à fait analogue à celle des sels d'uranyle : formation et stabilité du complexe organique, solubilité dans l'acétone, précipitation des sels non complexes par $BaCO_3$. *Si*, en particulier, *on prépare le benzoylacétonate d'uranyle sans éliminer au préalable UX1, celui-ci passe également à l'état complexe et n'est pas précipité par* $BaCO_3$. Nous avons donc adapté la technique de Starke à la séparation éventuelle d'UX1 formé par émission α en opérant de la façon suivante :

5 à 10 g. de nitrate d'uranyle sont dissous dans le plus petit volume possible d'eau, à laquelle on ajoute ensuite une solution concentrée d'acétate de Na. L'acétate double d'uranyle et de sodium est précipité, tandis que le sel de UX1 reste en solution. En répétant l'opération une seconde fois, pratiquement tout UX1 est éliminé. Le composé d'uranyle est alors transformé en nitrate, puis en benzoylacétonate et on laisse le produit au repos soit en solution acétonique à une concentration déterminée, soit à l'état solide. Une fraction aliquote est traitée au bout de quelques jours avec une pâte aqueuse de $BaCO_3$ et l'activité d'UX entraîné est mesurée avec un compteur de Geiger et Müller et comparée avec celle d'un étalon, préparé à partir d'une autre fraction du complexe par la destruction de celui-ci avec H_2SO_4. L'activité mesurée au compteur est due essentiellement à UX2, lequel, étant donné sa très brève période (1,14 min.), se met rapidement en équilibre radioactif avec UX1 (période 24,1 jours).

Nous avons réalisé des opérations tout à fait analogues avec le dibenzoylméthane d'uranyle, complexe qui a été utilisé par Gotte [3] pour séparer les terres rares radioactives produites dans la fission de l'uranium (*)

```
C6H5—C—CH=C—C6H5
     ||     |
     O\    /O
     O=  U =O
     O/    \O
     |      ||
C6H5 C  CH  C  C6H5
```

Les résultats de nos expériences sont résumés dans les tableaux suivants, où les activités sont exprimées en coups/min. après soustraction du mouvement propre de l'appareil.

Temps (en jours)	UX1 extrait	UX1-témoin	Rétention en %	Moyenne %
A. *Benzoylacétonate d'uranyle*				
a) Solution acétonique à 1 %.				
5	315	510	38,2	34,5
9	538	777	30,8	
b) Solution acétonique à 5 %				
5	38	49	22,5	20,7
9	71	89	20,2	
19	109	135	19,3	
c) Solution acétonique à 10 %				
7	94	193	51,3	
10	161	226	28,8	39,2
17	195	321	39,2	
31	241	387	37,7	
c bis) Solution acétonique à 10 %				
7	189	375	49,6	50,0
12	243	489	50,3	
d) Complexe solide				
7	33	285	88,5	89,7
12	45	493	90,9	
B. *Dibenzoylméthane d'uranyle.*				
a) Solution acétonique à 1 %				
6	122	293	58,4	55,7
10	204	434	53,0	
b) Complexe solide				
5	46	268	82,9	81,7
10	83	426	80,5	

On voit nettement que les molécules organiques contenant les atomes d'U sont brisées *au cours de la désintégration* α et que les nouveaux atomes UX1 formés par suite de ce processus, sont précipités en proportion plus ou moins grande par le carbonate de baryum. Ces mêmes atomes, *après* la désintégration, forment avec les deux composés organiques des complexes très stables. Comme nous l'avons dit, ceci a été vérifié pour la benzoylacétone ; Götte a constaté le même comportement pour le complexe de dibenzoylméthane avec UX1.

Le rendement de l'effet n'a cependant jamais atteint dans nos expériences 100 %. Il semble être plus élevé avec la benzoylacétone qu'avec le dibenzoylméthane. Les fluctuations d'une expérience à l'autre sont trop importantes pour pouvoir discerner nettement l'influence de la dilution. Mais la différence considérable observée entre l'effet obtenu à l'état solide et en solution suggère que la rétention pourrait s'expliquer par l'hypothèse de « la cage » de Franck et

(*) Gotte considère cette séparation comme un effet Szilard, mais il faut remarquer que les dibenzoylméthanes des terres rares étant hydrolysables, ils passeraient dans la phase aqueuse même sans réaction nucléaire.

Rabinovitsch ([4]) que Libby ([5]) a déjà utilisée pour interpréter la rétention dans les réactions n, γ. Le faible rendement à l'état solide serait alors dû à la recombinaison des radicaux produits par suite du recul et gênés d'autant plus dans leur mouvement que le milieu est plus condensé ; en solution ils ont une facilité plus grande de se séparer et la rétention est bien moindre.

Paris, Institut du Radium, 10 juillet 1948.

BIBLIOGRAPHIE

(1) M. Haissinsky. — *L'effet Szilard et Chalmers*, dans « Interaction entre le noyau et son cortège électronique », série de conférences organisées par L. de Broglie, Paris, 1948 (sous presse).
(2) K. Starke. — *Naturwiss.*, **30** (1942), 577.
(3) H. Götte. — *Zeit. Naturforsch.*, **1** (1946), 377.
(4) J. Franck et E. Rabinowitsch. — *Trans. Far. Soc.*, **30** (1934), 120.
(5) W. Libby. — *Jour. amer. chem. Soc.*, **69** (1947), 2523.

SUR LE MODÈLE DE L'ÉTAT LIQUIDE DE LENNARD-JONES ET DEVONSHIRE

par I. PRIGOGINE et G. GARIKIAN
(Université de Bruxelles)

RÉSUMÉ

Les auteurs étudient de manière détaillée les conséquences thermodynamiques du modèle de l'état liquide de Lennard-Jones et Devonshire. Les calculs sont effectués en prenant comme loi d'interaction soit la forme

$$\varepsilon = -\mu r^{-6} + \nu r^{-12}$$

soit

$\varepsilon = -\mu r^{-6}$ pour $r \geqslant D$ et $\varepsilon = +\infty$ pour $r < D$.

En prenant cette dernière loi d'interaction les calculs se simplifient énormément. D'autres lois de forces intermoléculaires sont également considérées, mais de manière moins détaillée.

Les calculs effectués conduisent aux conclusions suivantes :

a) Le modèle de Lennard-Jones et Devonshire ne s'applique pas au voisinage du point critique. Ce désaccord est pratiquement indépendant de la loi d'interaction moléculaire considérée et provient essentiellement de ce que le modèle statistique adopté n'est plus valable au voisinage du point critique.

b) Même dans la région où le modèle s'applique, l'influence de la forme de la loi d'interaction est faible. Le modèle « simplifié » qui consiste à utiliser la loi

$\varepsilon = -\mu r^{-6}$ pour $r \geqslant D$ et $\varepsilon = +\infty$ pour $r < D$,

donne pratiquement d'aussi bons résultats que ceux obtenus par des lois de forces plus complètes, tout en conduisant à des formules beaucoup plus maniables.

c) Les deux paramètres qui apparaissent dans les formules théoriques sont calculées par trois méthodes différentes (à partir du viriel, de la densité et de la tension de vapeur des liquides). Les valeurs obtenues par ces trois méthodes sont concordantes ce qui montre l'intérêt du modèle dans la région où il s'applique.

d) L'intérêt *qualitatif* de la théorie pour d'autres liquides que les gaz rares liquéfiés est illustré par quelques exemples.

1. Loi d'interaction et stabilité du modèle. — Le principe de la méthode de Lennard-Jones et Devonshire consiste à substituer au champ réel agissant sur chaque particule un champ *moyen* calculé en admettant que chaque molécule se meut dans une « cage » formée par ses voisines [1]. Si l'on appelle $\varepsilon(d)$ l'énergie potentielle d'interaction entre deux particules distantes de d, q le nombre de voisins et a le rayon de la « cage » de Lennard-Jones, l'énergie moyenne d'interaction est donnée par l'expression

$$W(r) = \frac{q}{2}\int_0^{\pi} \varepsilon\{(r^2 + a^2 - 2ar\cos\theta)^{1/2}\}\sin\theta\, d\theta, \qquad (1\text{-}1)$$

où r désigne la distance entre le centre de la « cage » et la particule considérée.

Lennard-Jones et Devonshire ont effectué leurs calculs à partir de la loi d'interaction

$$\varepsilon(d) = -\frac{\mu}{d^6} + \frac{\nu}{d^{12}}, \qquad (1\text{-}2)$$

et ont obtenu pour le champ moyen l'expression

$$W(r) - W(o) = \Lambda^*\left\{\left(\frac{V^*}{V}\right)^4 l\left(\frac{r^2}{a^2}\right) - 2\left(\frac{V^*}{V}\right)^2 m\left(\frac{r^2}{a^2}\right)\right\} \qquad (1\text{-}3)$$

avec

$$l(y) \equiv (1 + 12y + 25{,}2y^2 + 12y^3 - y^4)(1 - y)^{-10} - 1$$
$$m(y) \equiv (1 + y)(1 - y)^{-4} - 1$$

et

$$\left\{\begin{aligned} \Lambda^* &= q\frac{\mu^2}{4\nu} \\ V^* &= \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\frac{2\nu}{\mu}\right)^{1/2} \end{aligned}\right. \qquad (1\text{-}4)$$

Nous ferons usage de la loi (1-2) mais utiliserons également la loi simplifiée :

$$\varepsilon(d) = \left\{\begin{array}{ll} -\dfrac{\mu}{d^6} & (d \geqslant D) \\ \infty & (d < D) \end{array}\right. \qquad (1\text{-}5)$$

où D désigne le diamètre des particules.

On obtient alors pour le champ moyen

$$W(r) - W(o) = \left\{\begin{array}{ll} -\Lambda_0\left(\dfrac{V_0}{V}\right)^2 m(x^2) & x \leqslant \alpha \\ \infty & x > \alpha \end{array}\right. \qquad (1\text{-}6)$$

avec

$$\Lambda_0 = \frac{q\mu}{D^6}, \qquad V_0 = \frac{D^3}{\sqrt{2}} \qquad (1\text{-}7)$$

et

$$\alpha = 1 - \left(\frac{V_0}{V}\right)^{1/3}, \qquad x = \frac{r}{a} \qquad (1\text{-}8)$$

La figure 1 donne l'allure de la courbe représen-

tant l'énergie potentielle (à la constante W_0 près).

En développant (1-6) en série au voisinage de l'origine, on obtient

$$W(r) = -\Lambda_0 \left(\frac{V_0}{V}\right)^2 (1 + 5x^2 \cdots) \qquad (1\text{-}9)$$

On voit que la variation de la fonction W au voisinage de l'origine devient pour un même écart x

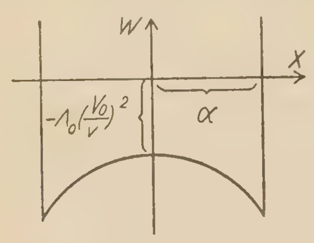


Fig. 1. — Forme du champ moyen dans le cas de la loi d'interaction simplifiée (1-5).

de plus en plus faible lorsque V augmente, c'est-à-dire quand le liquide se dilate. Le graphique 1 est à rapprocher de ceux obtenus pour le modèle de

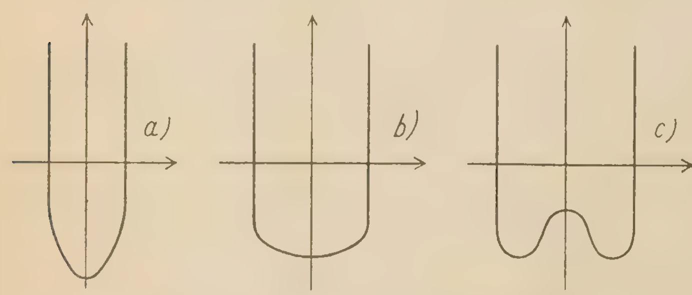


Fig. 2. — Forme du champ moyen dans le cas de la loi d'interaction (1-2) pour différentes dilatations.

Lennard-Jones et Devonshire à partir de la loi (1-2).

Lorsque le système est fort condensé, la « cage » possède au centre une profonde cuvette de potentiel (fig. 2-a).

Le mouvement de la particule ressemble alors à une oscillation harmonique. Lorsque le système se dilate, la cuvette s'aplatit rapidement (fig. 2-b) et le mouvement de la molécule se rapproche d'une translation. Enfin, à plus forte dilatation il existe un maximum au centre (fig. 2-c).

On peut calculer aisément la condition de stabilité du modèle, c'est-à-dire la condition pour que le potentiel moyen de Lennard-Jones et Devonshire présente un minimum au centre de la « cage ». En posant

$$z = \sqrt{r^2 + a^2 - 2ar\cos\theta} - a,$$

le champ moyen (1-1) devient

$$W = \frac{q}{2ar}\int_{-r}^{+r}(a+z)\varepsilon(a+z)dz.$$

En développant $\varepsilon(a+z)$ en série au voisinage de a on trouve la condition de stabilité

$$\varepsilon'(a) + \frac{a}{2}\varepsilon''(a) > 0 \qquad (1\text{-}10)$$

On vérifie immédiatement qu'une loi de la forme

$$\varepsilon = -\frac{\mu}{d^n} \qquad (\mu \text{ et } n \text{ positifs})$$

ne peut jamais satisfaire à (1-10) (sauf pour $n < 1$). Au contraire, une loi de la forme

$$\varepsilon = -\frac{\mu}{d^m} + \frac{\nu}{d^n},$$

satisfait en général à (1-10) pour des dilatations suffisamment faibles. Nous voyons ainsi que la structure régulière postulée n'est en toute rigueur pas compatible avec la forme simplifiée du potentiel (1-5).

2. Détermination des constantes. — Dans les formules (1-3) et (1-6) apparaissent respectivement les deux groupes de constantes (Λ^*, V^*) et (Λ_0, V_0). On peut ou bien les déterminer à partir du second coefficient du viriel ou bien à partir des propriétés thermo-dynamiques du liquide lui-même. Nous nous intéresserons dans ce paragraphe qu'à la première méthode.

Lennard-Jones a déterminé les valeurs expérimentales de Λ^* et V^* pour quelques substances à partir de l'étude du viriel, cf. [2].

Tableau I

(Valeurs des paramètres Λ^* et V^* déterminées à partir du viriel

	Λ^* (ergs/moléc.)	V^* (cm³/moléc.)
Ne.........	587×10^{-16}	$20,6 \times 10^{-24}$
N_2	$1\,590 \times 10^{-16}$	$51,3 \times 10^{-24}$
A..........	$1\,990 \times 10^{-16}$	$38,9 \times 10^{-24}$

Pour évaluer Λ_0 et V_0 observons que la valeur de d pour laquelle ε s'annule et qui correspond à peu près au diamètre D du modèle dérivé de (1-5) est donnée par

$$D = \left(\frac{\nu}{\mu}\right)^{1/6} \qquad (2\text{-}1)$$

Mais

$$V_0 = \frac{D^3}{\sqrt{2}} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\frac{\nu}{\mu}\right)^{1/2}$$

et

$$V^* = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\frac{2\nu}{\mu}\right)^{1/2}$$

d'où

$$\frac{V^*}{V_0} = \sqrt{2} \qquad (2\text{-}2)$$

Pour déterminer Λ_0 nous pouvons procéder comme suit : Dans la loi

$$\varepsilon = -\frac{\mu}{d^6} + \frac{\nu}{d^n},$$

la valeur que les mesures du viriel conduisent à attribuer à μ dépend de la valeur considérée de n.

Lorsqu'on porte log μ en fonction de $\log \frac{n}{n-6}$ on obtient pratiquement une droite ainsi que le montre pour l'argon et le néon la figure 3.

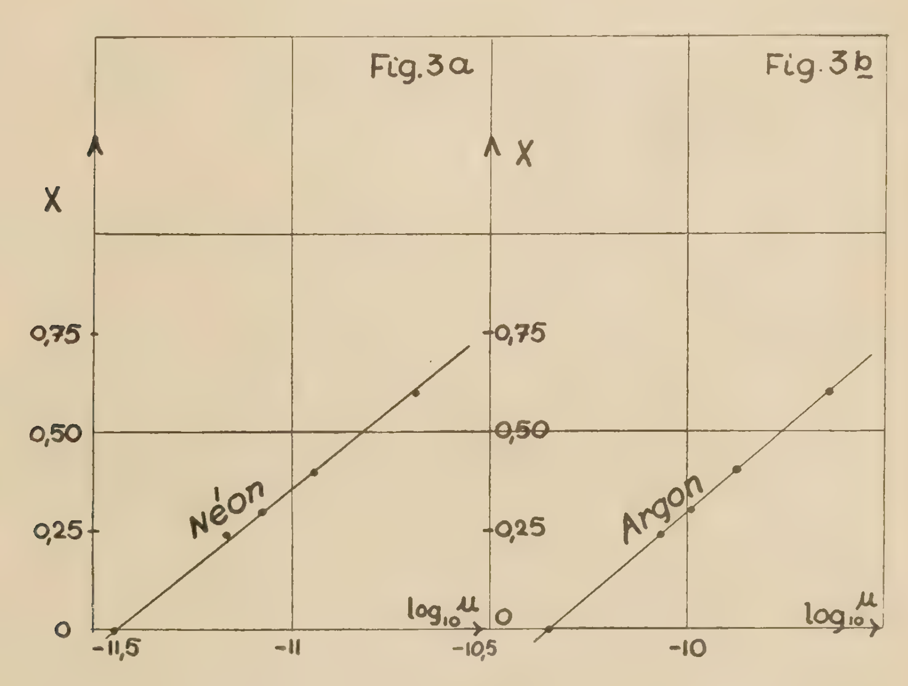


Fig. 3. — $X = \log \frac{n}{n-6}$ en fonction de log μ.

TABLEAU II

(Valeurs de μ déduites du viriel pour différentes valeurs de l'exposant n dans $\varepsilon = -\mu d^{-6} + \nu d^{-n})$ cf. [2]

n	μ (ergs, $Å^6$)	
	A	Ne
8	$2{,}37 \times 10^{-10}$	$0{,}207 \times 10^{-10}$
10	$1{,}37 \times 10^{-10}$	$0{,}114 \times 10^{-10}$
12	$1{,}03 \times 10^{-10}$	$0{,}0832 \times 10^{-10}$
14	$0{,}867 \times 10^{-10}$	$0{,}0678 \times 10\ ^{10}$

Ce graphique permet d'extrapoler de manière à obtenir une valeur approchée pour $n = \infty$.

On obtient ainsi

$$\mu_\infty = \begin{cases} 0{,}45 \times 10^{-10} & \text{A} \\ 0{,}035 \times 10^{-10} & \text{Ne} \end{cases}$$

En comparant aux valeurs données ci-dessus, on voit que dans les 2 cas

$$\mu_{12} \approx 2{,}3\mu_\infty.$$

Étant donné l'incertitude de cette extrapolation, nous prendrons dans la suite

$$\mu_\infty = \frac{1}{2}\mu_{12} \tag{2-3}$$

Comme

$$\Lambda^* = q\frac{\mu_{12}^2}{4\nu}, \qquad D = \left(\frac{\nu}{\mu}\right)^{1/6}.$$

On a

$$\Lambda^* = q\frac{\mu_{12}}{4D^6} \tag{2-4}$$

Mais

$$\Lambda_0 = q\frac{\mu_\infty}{D^6} = q\frac{\mu_{12}}{2D^6} \tag{2-5}$$

d'où

$$\Lambda_0 = 2\Lambda^* \tag{2-6}$$

Les relations (2-2) et (2-6) qui ne sont assurément que des approximations grossières possèdent néanmoins l'intérêt de permettre d'exprimer V_0 et Λ_0 à l'aide des grandeurs V^* et Λ^* déduites directement du viriel.

Nous comparerons plus loin les valeurs numériques ainsi obtenues avec celles déterminées à partir des propriétés thermodynamiques des liquides et constaterons qu'elles sont du même ordre de grandeur.

3. Énergie libre et équation d'état. — L'équation d'état est définie par la relation thermodynamique

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T \tag{3-1}$$

où F représente l'énergie libre de Helmholtz définie par [2] :

$$F = -NkT\left\{\frac{3}{2}\log\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right) + \log 2\pi\sqrt{2}\,Vg - \frac{E_0}{kT} + 1\right\} \tag{3-2}$$

avec

a) pour le modèle dérivé de (1-2)

$$g = 2\int_0^{1/2} x^2 e^{-\frac{W-W_0}{kT}}\,dx \tag{3-3}$$

et

$$E_0 = \frac{1}{2}\Lambda^*\left[\left(\frac{V^*}{V}\right)^4 - 2\left(\frac{V^*}{V}\right)^2\right] + \varepsilon_0,$$

où ε_0 est un terme correctif dû à l'action des seconds voisins et égal à 20 % de la contribution du terme attractif.

b) pour le modèle dérivé de (1-5)

$$g = 2\int_0^\alpha x^2 e^{-\frac{W-W_0}{kT}}\,dx \tag{3-4}$$

où α est défini par (1-8)

et

$$E_0 = -\frac{1}{2}\Lambda_0(1+\beta)\left(\frac{V_0}{V}\right)^2 \tag{3-5}$$

$\beta = 0{,}2$ désignant le terme correctif dû à l'action des seconds voisins.

Le modèle simplifié permet d'obtenir une expression analytique approchée pour la valeur de g d'où aussi en vertu de (3-1) et (3-2) pour l'équation d'état. En effet, on peut, en appliquant le théorème de la moyenne à l'intégrale (3-4), écrire

$$g = \frac{2}{3}\alpha^3 e^{f(\theta\alpha)} \tag{3-6}$$

avec

$$f(x) = -\frac{W-W_0}{kT},$$

et

$$0 \leqslant \theta \leqslant 1.$$

Remarquons que dans la presque totalité du domaine d'existence du liquide, on a

$$\frac{V}{V_0} < 2, \qquad \text{d'où} \qquad \alpha = 1 - \left(\frac{V_0}{V}\right)^{1/3} < 0{,}2.$$

On peut donc avec une bonne approximation limiter dans (1-6) la fonction $m(x^2)$ à son premier terme du développement en série. Il est aisé de montrer que dans (3-4) l'exposant est de l'ordre de grandeur de l'unité, ce qui permet de limiter le développement de l'exponentielle au troisième terme.

Posons

$$\lambda = 5\frac{\Lambda_0}{kT}\left(\frac{V_0}{V}\right)^2.$$

(3-4) s'écrit alors

$$g = 2\int_0^\alpha x^2 e^{\lambda x^2}dx \approx \frac{2}{3}\alpha^3\left(1 + \frac{3}{5}\lambda\alpha^2 + \frac{3}{14}\lambda^2\alpha^4 + \frac{1}{18}\lambda^3\alpha^6\right).$$

En rapprochant cette expression de (3-6) on obtient $\theta = 0{,}8$ d'où finalement

$$g \approx \frac{2}{3}\alpha^3 e^{3{,}2\frac{\Lambda_0}{kT}\alpha^2(1-\alpha)^6} \tag{3-7}$$

Observons que dans cette expression, la valeur de l'exponentielle reste toujours comprise entre 1 et 2.

Fig. 4. — g en fonction de $\frac{V}{V^*}$.

Ces courbes se rapportent aux valeurs suivantes de $\frac{\Lambda^*}{kT}$: (1) : 7; (2) : 9; (3) : 10; (4) : 12; (5) : 14; (6) : 17; (7) : 20.

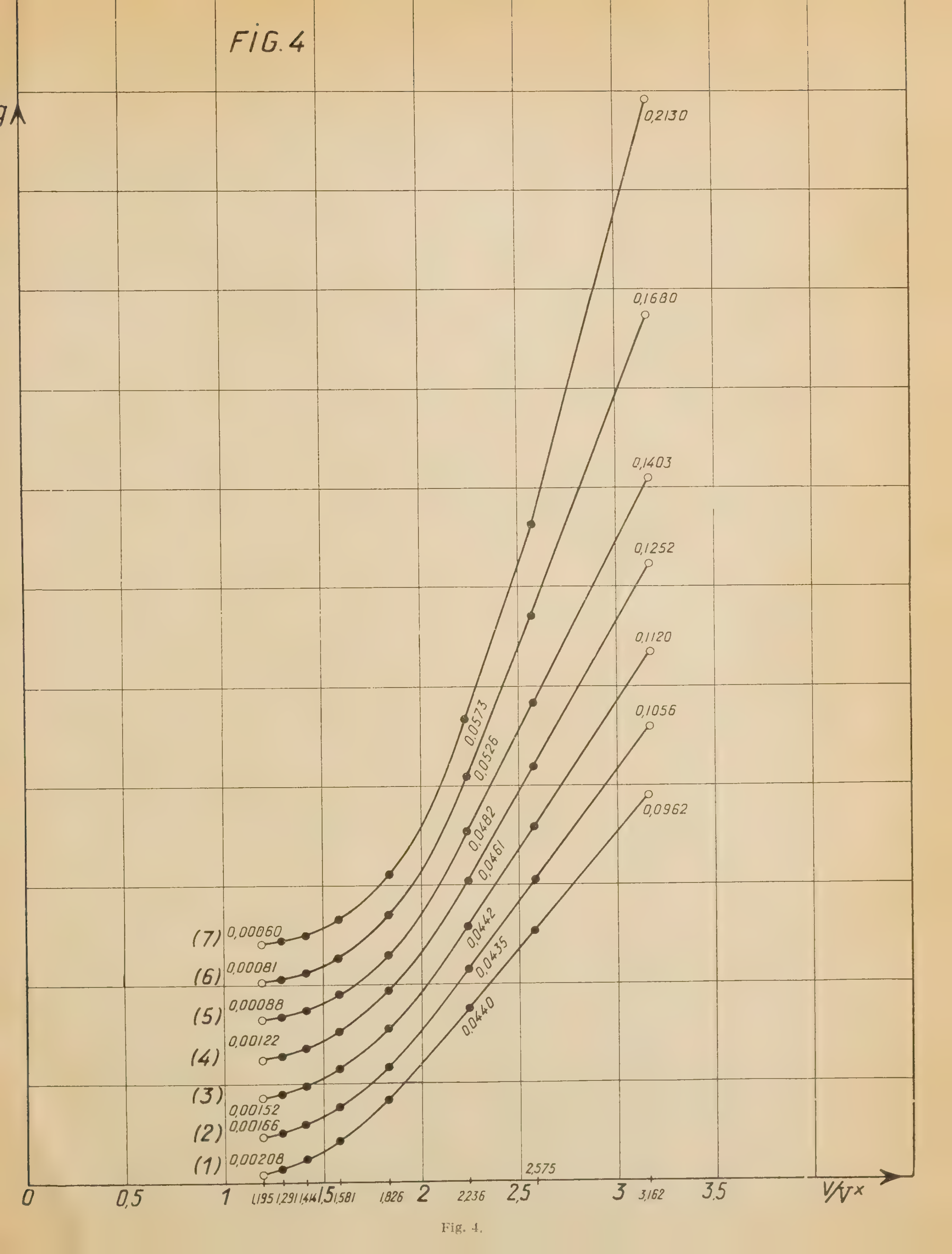
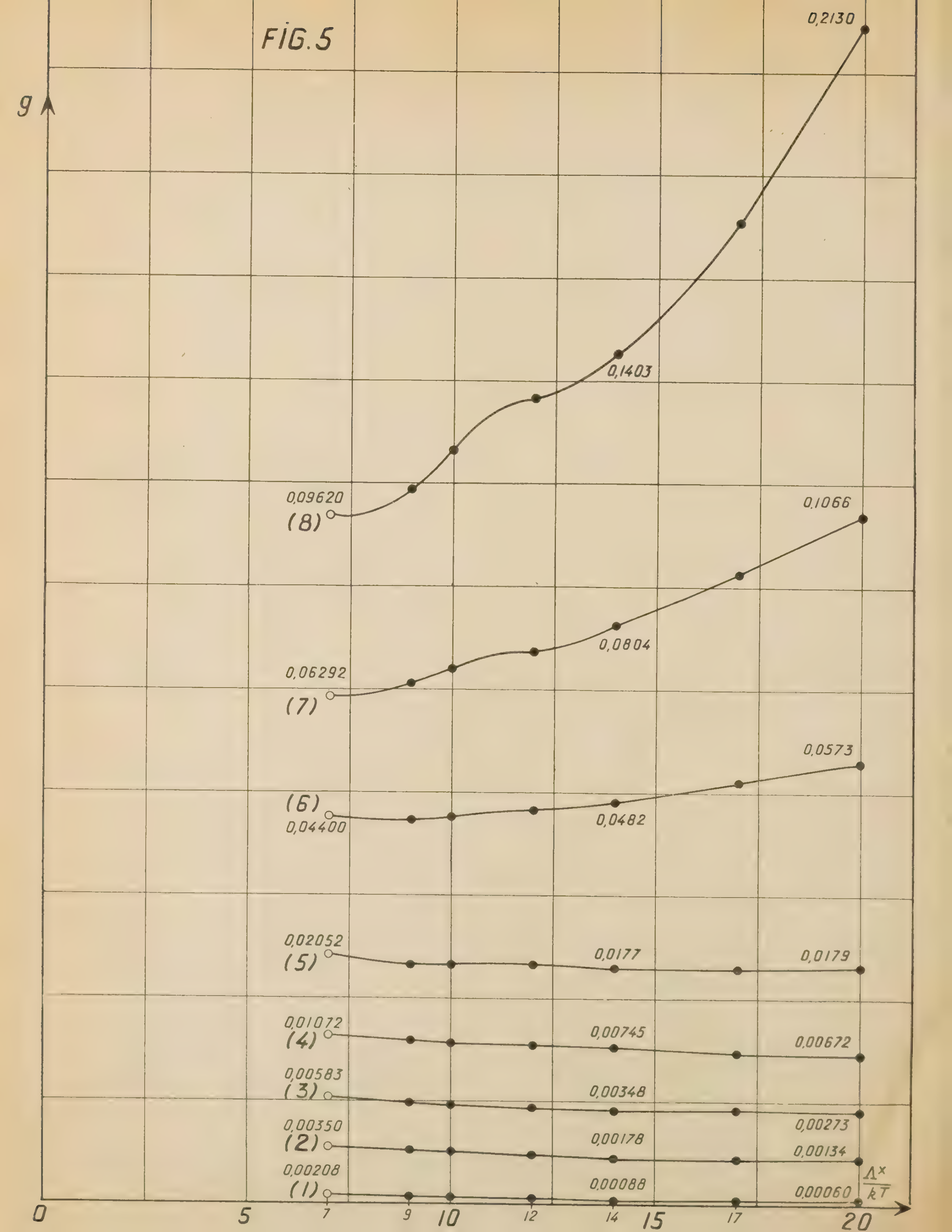


FIG. 4
g
0,2130
0,1680
0,1403
0,1252
0,1120
0,1056
0,0962
0,0573
0,0526
0,0482
0,0461
0,0442
0,0435
0,0440
(7) 0,00060
(6) 0,00081
(5) 0,00088
(4) 0,00122
(3) 0,00152
(2) 0,00166
(1) 0,00208
2,575
0
0,5
1
1,195
1,291
1,414
1,5
1,581
1,826
2
2,236
2,5
3
3,162
3,5
V/V*

Fig. 4.


FIG. 5
g
0,2130
0,1403
0,09620
(8)
0,1066
0,0804
0,06292
(7)
0,0573
(6)
0,04400
0,0482
0,02052
(5)
0,0177
0,0179
0,01072
(4)
0,00745
0,00672
0,00583
(3)
0,00348
0,00273
0,00350
(2)
0,00178
0,00134
0,00208
(1)
0,00088
0,00060
$\frac{\Lambda^x}{kT}$
0
5
7
9
10
12
14
15
17
20

Il s'ensuit que la variation de g en fonction de la température est faible par rapport à celle due au volume. Pour les petites dilatations, on peut négliger dans (3-7) le terme dépendant de la temperature, c'est-à-dire écrire

$$g \approx \frac{2}{3}\,\alpha^3 = \frac{2}{3}\left[1-\left(\frac{V_0}{V}\right)^{1/3}\right]^3 \qquad (3\text{-}8)$$

Cette approximation revient en somme à négliger complètement l'action du champ moyen et à considérer que la particule se meut librement dans une « cage » sphérique dont les dimensions sont déterminées par le volume accessible.

On peut en déduire que

$$\left(1-\sqrt[3]{\frac{3}{2}\,g}\right)^3 V = V_0 = C^{te} \qquad (3\text{-}9)$$

Pour calculer les valeurs de g déduites de (3-3), il faut procéder par intégration graphique. Les résultats qui complètent ceux fournis par Lennard-Jones et Devonshire sont donnés dans l'annexe et les fig. 4 et 5. La variation de g par rapport à $\frac{\Lambda^*}{kT}$ est $\left(\text{pour les petites valeurs de } \frac{V}{V^*}\right)$ beaucoup plus faible que celle due à $\frac{V}{V^*}$.

La fonction g déduite de (3-3) varie avec le volume de manière très semblable à la fonction g du modèle simplifié.

En effet, les valeurs obtenues obéissent (pour $\frac{V}{V^*}$ petit) de manière approchée à la relation (3-9) comme le montre le tableau III.

Tableau III. — *Vérification de la relation* (3-9)

	$\frac{\Lambda^*}{kT} = 12$	20
$\frac{V}{V^*} = 1{,}195$	$\left(1-\sqrt[3]{\frac{3}{2}g}\right)^3 \frac{V}{V^*} = 0{,}8$	0,9
1,291	0,8	0,9
1,414	0,8	0,8
1,581	0,7	0,8
1,826	0,6	0,8

L'expression (3-7) nous permet de déduire l'équation d'état du modèle simplifié

$$\left[p+\frac{f(\alpha)}{V^3}\right]\left[1-\left(\frac{V_0}{V}\right)^{1/3}\right]V = kT \qquad (3\text{-}10)$$

avec

$$f(\alpha) = \Lambda_0 V_0^2[1+\beta-2{,}13\alpha+8{,}53\alpha^2] \qquad (3\text{-}11)$$

α étant toujours petit, on a en première approximation

$$f \approx (1+\beta)\Lambda_0 V_0^2,$$

et l'équation d'état s'écrit alors

$$\left[p+(1+\beta)\Lambda_0\frac{V_0^2}{V^3}\right]\left[1-\left(\frac{V_0}{V}\right)^{1/3}\right]V = kT \qquad (3\text{-}12)$$

expression qui correspond à l'approximation (3-8).

4. Calcul des éléments critiques. — Les éléments critiques s'obtiennent en exprimant qu'au point critique la tangente à l'isotherme est d'inflexion.

L'équation (3-10) conduit aux valeurs suivantes :

$$\alpha_c = 0{,}23 \qquad \text{d'où} \qquad \frac{V_c}{V_0} = 2{,}2$$

et

$$\frac{\Lambda_0}{kT_c} = \begin{cases} 14{,}6 & (\beta = 0{,}2) \\ 18{,}2 & (\beta = 0) \end{cases}$$

Comparons ces résultats à ceux du modèle déduit de la loi (1-2) en utilisant les relations (2-2) et (2-6) qui permettent de passer de Λ_0 et V_0 à Λ^* et V^*.

Tableau IV

(*Comparaison entre les valeurs calculées et observées des éléments critiques*

	$\frac{V_c}{V^*}$		$\frac{\Lambda^*}{kT_c}$	$\frac{p_cV_c}{kT_c}$
Loi (1-5)	1,5	$\beta =$ 0,2	7,5	0,8
		$\beta =$ 0	9	0,7
Loi (1-2)	2		9	0,7
Expér. (argon)	3,5		9	0,3

Remarquons tout d'abord que les 2 modèles donnent des résultats équivalents.

Nous voyons également que dans le cas du modèle dérivé de (1-5) le rapport $\frac{V_c}{V^*}$ est indépendant de l'action des seconds voisins et que pour $\frac{\Lambda^*}{kT_c}$ l'accord avec l'expérience est excellent si l'on fait $\beta = 0$, car s'il est vrai que les seconds voisins contribuent à l'interaction exercée sur chaque particule, nous avons d'autre part admis jusqu'ici que la structure géométrique du liquide était la même qu'à l'état solide. Ce n'est là qu'une grossière approximation. Cf. [3].

En prenant le nombre de premiers voisins égal à 12, nous avons donc certainement introduit une erreur par excès que nous pouvons compenser partiellement en prenant $\beta = 0$.

Fig. 5. — g en fonction de $\frac{\Lambda^*}{kT}$. Ces courbes se rapportent aux valeurs suivantes de $\frac{V}{V^*}$:
(1) : 1,195 ; (2) : 1,291 ; (3) : 1'144 ; (4) : 1,581 ; (5) : 1,826 ; (6) : 2,236 ; (7) : 2,575 ; (8) : 3,162.

C'est ce que nous ferons par la suite.

Si l'on part de l'équation (3-12) on obtient pour les données critiques

$$\alpha_c = 0{,}22, \qquad \frac{V_c}{V_0} = 2{,}1.$$

Mais

$$\frac{p_c V_c}{k T_c} = \frac{1}{9\alpha}\left(7 - \frac{1}{\alpha}\right) = 1{,}25,$$

α étant racine positive de l'équation

$$7\alpha^2 + 3\alpha - 1 = 0.$$

On voit que les valeurs obtenues sont indépendantes de β. Donc dans l'approximation (3-8) qui revient comme nous l'avons dit à négliger l'action du champ moyen, l'accord avec l'expérience pour le rapport $\frac{p_c V_c}{k T_c}$ est encore plus mauvais que précédemment. L'introduction du champ moyen apporte donc une amélioration sensible mais insuffisante, car la valeur théorique reste près du double de la valeur expérimentale. Ce désaccord sérieux est-il dû au modèle de LENNARD-JONES et DEVONSHIRE ou simplement au fait que les lois d'interaction utilisées ne sont qu'approchées ? Par exemple peut-on déterminer les paramètres m et n dans la loi

$$\varepsilon(d) = \begin{cases} -\dfrac{\mu}{d^m} + \dfrac{\nu}{d^n} & d \geqslant D \\ \infty & d < D \end{cases}$$

qui est une généralisation de (1-5) de façon à obtenir une amélioration sensible des résultats ?

Nous avons effectué les calculs pour différentes valeurs de ces paramètres et donnons ci-dessous quelques résultats qui permettent de se rendre clairement compte de la manière dont les données critiques varient avec ces derniers.

TABLEAU V

1°	$m = 6$	$n \to \infty$	
	$\alpha_c = 0{,}23$	$\frac{V_c}{V_0} = 2{,}2$	$\frac{p_c V_c}{k T_c} = 0{,}70$
2°	$m = 6$	$n = 12$	
	$\alpha_c = 0{,}45$	$\frac{V_c}{V^*} = 4{,}2$	$\frac{p_c V_c}{k T_c} = 0{,}70$
3°	$m = 6$	$n = 9$	
	$\alpha_c = 0{,}49$	$\frac{V_c}{V^*} = 5{,}0$	$\frac{p_c V_c}{k T_c} = 0{,}65$
4°	$m = 9$	$n \to \infty$	
	$\alpha_c = 0{,}19$	$\frac{V_c}{V_0} = 1{,}9$	$\frac{p_c V_c}{k T_c} = 1{,}05$
5°	$m = 3$	$n \to \infty$	
	$\alpha_c = 0{,}37$	$\frac{V_c}{V_0} = 4{,}0$	$\frac{p_c V_c}{k T_c} = 0{,}40$

(V^* est la valeur correspondant au minimum de ε quand celui-ci existe, V_0 à la même signification que précédemment).

La variation est tout à fait régulière.

Pour une valeur donnée de m, $\frac{V_c}{V^*}$ est une fonction décroissante de n tandis que $\frac{p_c V_c}{k T_c}$ augmente mais très légèrement avec n. Ce rapport dépend surtout de m et croît sensiblement avec ce paramètre. Pour $m = 6$ il vaut plus du double de la valeur expérimentale. Aussi, pour obtenir un accord convenable il faudrait prendre m inférieur à 3 ce qui est peu vraisemblable.

Le rapport $\frac{V_c}{V^*}$ qui lui est une fonction décroissante de m serait d'ailleurs trop grand.

Il n'est donc pas possible d'ajuster les paramètres m et n de façon à obtenir un bon accord expérimental pour toutes les données critiques.

Nous avons entamé également les calculs avec le potentiel proposé par BUCKINGHAM

$$\varepsilon(d) = -\frac{A}{d^m} + B e^{-\lambda d},$$

mais les résultats semblent être analogues et là aussi il ne paraît pas possible d'ajuster les paramètres.

Le désaccord semble donc être inhérent à la méthode elle-même.

5. Équation d'état des liquides à basse pression. — Considérons d'abord le cas du modèle simplifié basé sur la loi (1-5). Nous ne traiterons que le cas de l'approximation (3-8). L'équation d'état (3-12) peut encore s'écrire

$$\frac{pV}{kT} = \frac{1}{\alpha} - \frac{\Lambda_0}{kT}\left(\frac{V_0}{V}\right)^2 \tag{5-1}$$

A pression suffisamment basse on a pour un liquide $pV \ll kT$ d'où

$$\frac{\Lambda_0}{kT} = \frac{\left(\frac{V}{V_0}\right)^2}{1 - \left(\frac{V_0}{V}\right)^{1/3}} = \frac{1}{\alpha(1-\alpha)^6} \tag{5-2}$$

relation entre le volume et la température.

Nous donnons quelques valeurs dans le tableau VI.

Remarquons que (5-2) n'est plus valable lorsque $\frac{V}{V_0}$ augmente au delà de 1,5, c'est-à-dire quand on se rapproche du point critique. On ne peut plus alors

négliger le terme $\frac{pV}{kT}$. L'équation (5-2) nous fournit un moyen de déterminer les constantes Λ_0 et V_0.

TABLEAU VI. — *Résolution de l'équation d'état* (5-2)

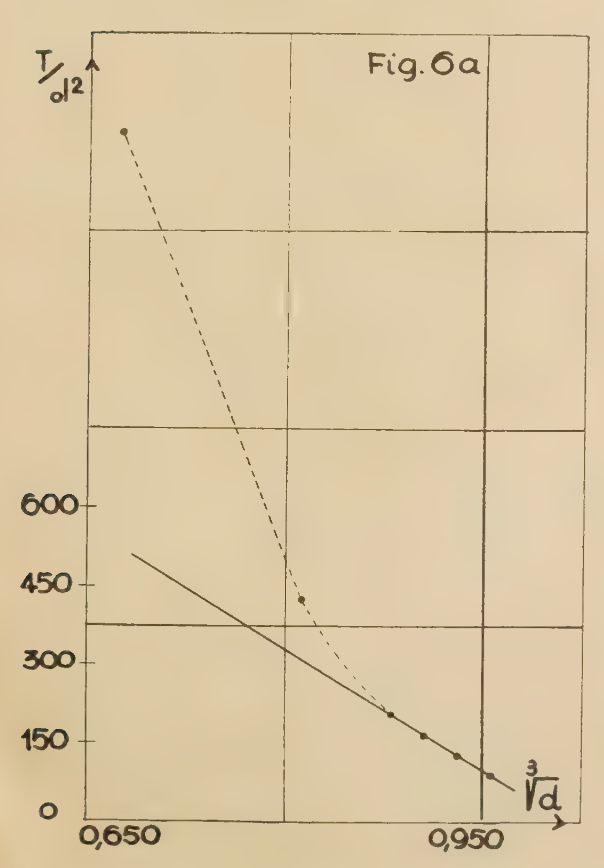
α	$\frac{V}{V_0}$	$\frac{\Lambda_0}{kT}$
0,030	1,12	40,0
0,050	1,17	27,2
0,070	1,24	22,1
0,085	1,30	20,0
0,100	1,37	18,8
0,120	1,47	17,9
0,135	1,55	17,0

En effet, on peut écrire (5-2) sous la forme

$$\beta\left(\frac{T}{d^2}\right) = 1 - \gamma\sqrt[3]{d} \qquad (5\text{-}3)$$

où d désigne la densité du liquide à la température T et

$$\beta = \frac{k}{\Lambda_0}\left(\frac{M}{NV_0}\right)^2, \qquad \gamma = \left(\frac{NV_0}{M}\right)^{1/3},$$



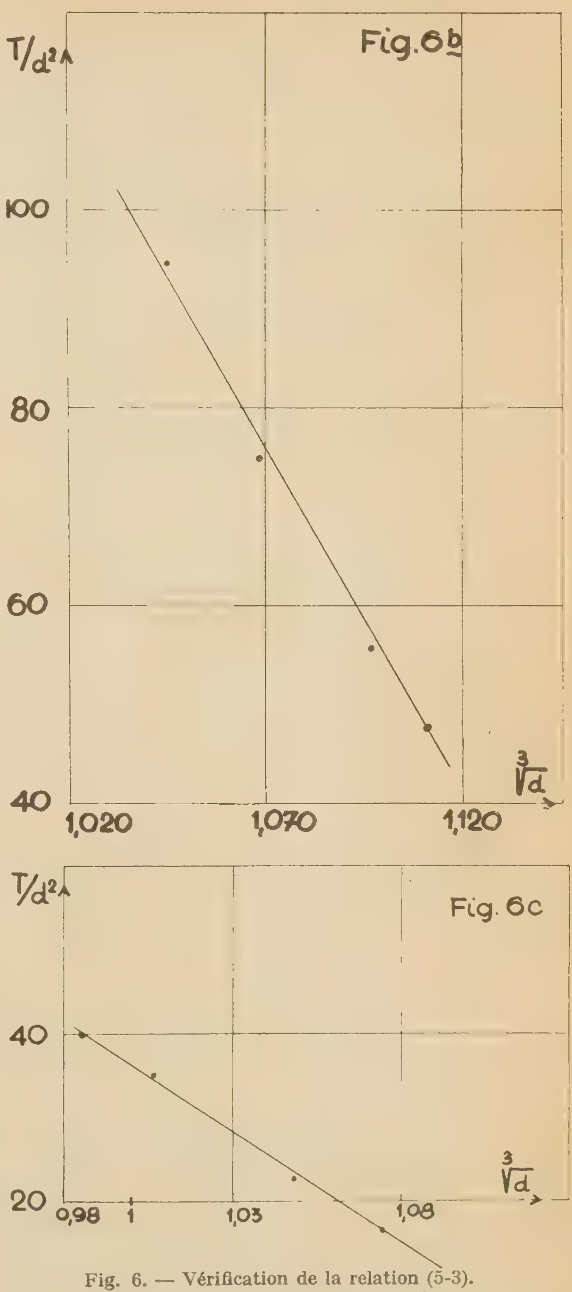


Fig. 6. — Vérification de la relation (5-3).
Fig. 6*a* : azote ; 6*b* : argon ; 6*c* : néon.

N désignant le nombre d'AVOGADRO et M la masse moléculaire. Grâce à ces expressions, il est possible de déduire les constantes d'interaction Λ_0 et V_0 à partir des valeurs expérimentales de β et γ.

$$\Lambda_0 = \frac{k}{\beta\gamma^6}, \qquad V_0 = \frac{M\gamma^3}{N} \qquad (5\text{-}4)$$

Nous avons porté sur les fig. 6 les valeurs expérimentales de T/d^2 en fonction de $\sqrt[3]{d}$ pour l'azote, l'argon et le néon. On constate effectivement que la relation linéaire entre ces grandeurs est satisfaite de manière approchée jusqu'à des températures légèrement supérieures à la température d'ébullition (cf. spécialement la fig. relative à l'azote).

On obtient par l'intermédiaire des relations (5-4) les valeurs de Λ_0 et V_0 ci-dessous.

Tableau VII

	Λ_0	V_0
N_2	$2,5 \times 10^{-13}$	$4,7 \times 10^{-23}$
A..........	$3,0 \times 10^{-13}$	$4,0 \times 10^{-23}$
Ne	$0,9 \times 10^{-13}$	$2,3 \times 10^{-23}$

en fonction de $\frac{kT}{\Lambda_0}$ que les points expérimentaux pour l'azote, l'argon et le néon, se placent pratiquement jusqu'au voisinage immédiat du point critique sur la courbe théorique (courbe (1)) représentée par l'équation (5-2). Les résultats étant très sensibles aux valeurs des constantes, il ne faut pas trop s'étonner de l'écart considérable qui se produit lorsqu'on utilise pour Λ_0 et V_0 les valeurs déduites du viriel (courbe en pointillé (2) pour l'argon).

Passons maintenant au modèle dérivé de (1-2).

L'équation d'état s'écrit [2] :

$$p = \frac{kT}{V}\left[1 - \frac{\Lambda^*}{kT}\left\{2,4\left(\frac{V^*}{V}\right)^2 - 2,0\left(\frac{V^*}{V}\right)^4\right\} + 4\frac{\Lambda^*}{kT}\left\{\left(\frac{V^*}{V}\right)^4\frac{g_l}{g} - \left(\frac{V^*}{V}\right)^2\frac{g_m}{g}\right\}\right] \quad (5\text{-}5)$$

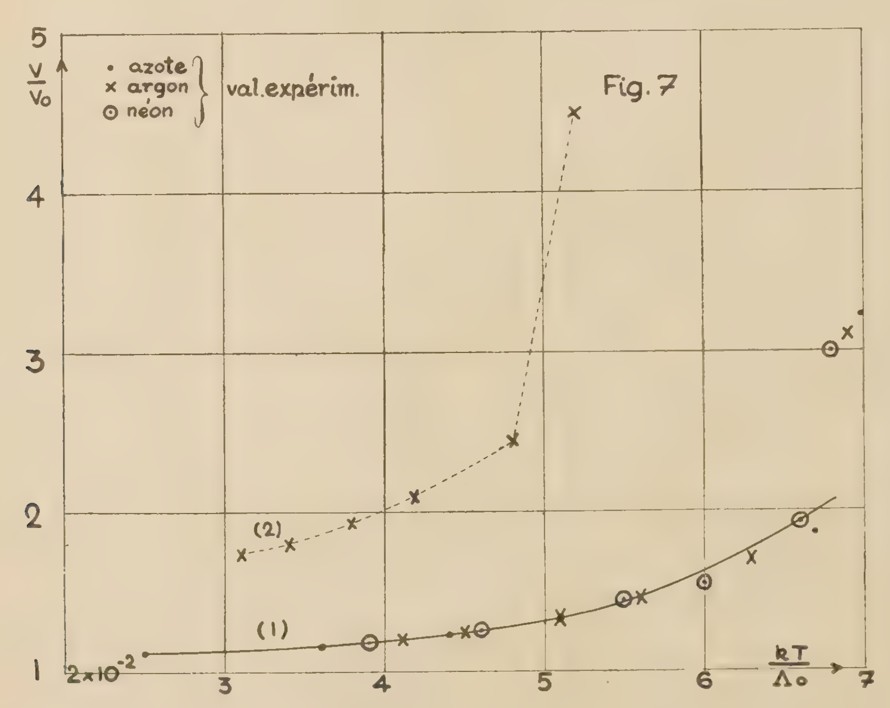


Fig. 7. — Vérification de l'équation d'état (5-2).

Si l'on se réfère au tableau général (tableau IX) que nous donnons à la fin de ce travail, on constatera que la méthode du viriel quoique essentiellement différente de celle utilisée ci-dessus fournit pour les constantes des valeurs du même ordre de grandeur.

En se servant des valeurs numériques données ci-dessus, nous voyons sur la figure 7 où l'on a porté $\frac{V}{V_0}$

avec

$$g_l = 2\int_0^{1/2} x^2 l(x^2) e^{-\frac{W - W_0}{kT}} dx \quad (5\text{-}6)$$

$$g_m = 2\int_0^{1/2} x^2 m(x^2) e^{-\frac{W - W_0}{kT}} dx \quad (5\text{-}7)$$

Les valeurs numériques de ces deux dernières fonc-

tions doivent être déterminées par intégration graphique. Nous donnons les résultats dans l'annexe [tableaux *b*) et *c*)].

A pression suffisamment basse, l'équation (5-5) devient (*)

$$\frac{\Lambda^*}{kT}\left\{2{,}4\left(\frac{V^*}{V}\right)^2 - 2{,}0\left(\frac{V^*}{V}\right)^4\right\} - 4\,\frac{\Lambda^*}{kT}\left\{\left(\frac{V^*}{V}\right)^4\frac{g_l}{g} - \left(\frac{V^*}{V}\right)^2\frac{g_m}{g}\right\} = 1 \quad (5\text{-}8)$$

Cette relation permet de calculer $\frac{V}{V^*}$ en fonction de $\frac{\Lambda^*}{kT}$.

Nous comparons sur la figure 8 ces valeurs théoriques avec les résultats expérimentaux (**).

La courbe n° 3 (argon) a été obtenue en attribuant à Λ^* et V^* les valeurs numériques déduites du viriel.

La courbe n° 2 a été dressée en utilisant pour ces constantes les valeurs

	N_2	A	Ne
Λ^*	$1{,}4 \times 10^{-13}$	$1{,}6 \times 10^{-13}$	$0{,}5 \times 10^{-13}$
V^*	$4{,}6 \times 10^{-23}$	$3{,}8 \times 10^{-23}$	$2{,}2 \times 10^{-23}$

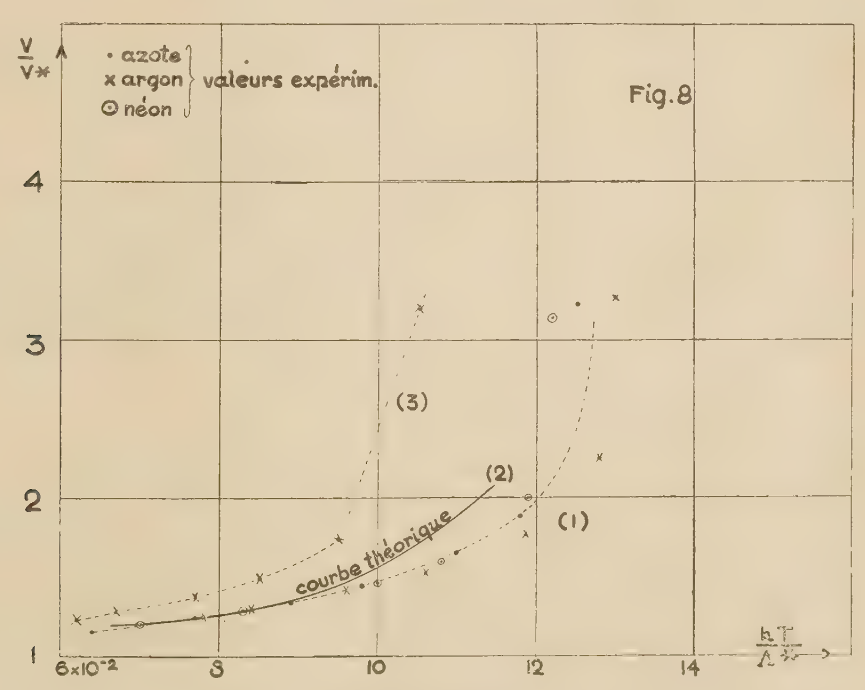


Fig. 8. — Vérification de l'équation d'état (5-8).

TABLEAU VIII. — *Résolution de l'équation d'état* (5-8)

$\frac{V}{V^*}$	$\frac{\Lambda^*}{kT}$
1,2	15
1,3	12
1,4	11
2	~ 9 cf. [2]

Nous n'avons pas effectué les calculs numériques pour des dilatations supérieures à 1,4 car l'influence de la pression ne peut plus alors être négligée dans (5-5).

déterminées à partir des propriétés thermodynamiques du liquide (voir paragraphe suivant).

(*) A cause de la forme particulière de l'équation (5-8) où apparaissent des différences entre grandeurs de même ordre, la résolution de cette équation demande une évaluation très précise des fonctions g, g_l et g_m (à 1 % près). Cette précision n'avait pas été atteinte dans notre travail antérieur [4] ni d'ailleurs, semble-t-il dans le travail original de LENNARD-JONES [1].

(**) A cause de la difficulté que nous venons de signaler, la comparaison entre l'équation d'état de LENNARD-JONES et DEVONSHIRE et les résultats expérimentaux effectués dans un travail antérieur [4] reposait sur des valeurs calculées avec une précision insuffisante, il en est résulté une erreur systématique qui a simulé un accord meilleur qu'il ne l'est effectivement.

6. Tension de vapeur. — La condition d'équilibre entre le liquide et sa vapeur s'obtient en égalant les potentiels chimiques relatifs à ces deux états. En assimilant la vapeur à un gaz parfait on obtient ainsi la tension de vapeur

$$p = \frac{kT}{2\pi\sqrt{2}\,gV}\, e^{\frac{E_0 - kT}{kT}} \tag{6-1}$$

Posons

$$p = \frac{\Lambda_0}{V_0}\, Q \tag{6-2}$$

en considérant d'abord le modèle simplifié.

Si l'on porte les valeurs de $\log_e Q$ en tenant compte de l'équation d'état à basse pression en fonction de $\frac{\Lambda_0}{kT}$ on obtient à peu près une droite représentée par l'équation

$$\log_e Q = 1{,}1 - 0{,}34\, \frac{\Lambda_0}{kT} \tag{6-3}$$

ou si l'on utilise l'approximation (3-8)

$$\log_e Q = 1{,}7 - 0{,}35\, \frac{\Lambda_0}{kT} \tag{6-4}$$

d'où en tenant compte de (6-2)

$$\log_{10} p_{\text{atm}} = \log_{10} \frac{\Lambda_0}{V_0} - 5{,}50 - 0{,}15\, \frac{\Lambda_0}{kT} \tag{6-5}$$

et dans le cas de l'approximation (3-8)

$$\log_{10} p_{\text{atm}} = \log_{10} \frac{\Lambda_0}{V_0} - 5{,}25 - 0{,}15\, \frac{\Lambda_0}{kT} \tag{6-6}$$

De même Lennard-Jones et Devonshire ont obtenu à partir du modèle dérivé de la loi (1-2)

$$\log_{10} p_{\text{atm}} = \log_{10} \frac{\Lambda^*}{V^*} - 5{,}15 - 0{,}295\, \frac{\Lambda^*}{kT} \tag{6-7}$$

Pour comparer les relations (6-5) et (6-6) avec l'expression (6-7) obtenue par Lennard-Jones et Devonshire, utilisons les formules (2-2) et (2-6). On obtient alors respectivement

$$\log_{10} p_{\text{atm}} = \log_{10} \frac{\Lambda^*}{V^*} - 5{,}05 - 0{,}30\, \frac{\Lambda^*}{kT} \tag{6-8}$$

et

$$\log_{10} p_{\text{atm}} = \log_{10} \frac{\Lambda^*}{V^*} - 4{,}80 - 0{,}30\, \frac{\Lambda_0}{kT} \tag{6-9}$$

Comme on le constate, le modèle simplifié dérivé de la loi (1-5) donne des résultats très voisins de ceux obtenus à partir de (1-2). L'inclinaison est pratiquement la même dans les trois cas. Quant au terme indépendant, il est d'autant plus petit que le modèle est plus perfectionné.

Comparons maintenant ces résultats avec ceux déduits du modèle de Van der Waals.

En égalant les potentiels chimiques on obtient l'analogue de la relation (6-1),

$$p = \frac{RT}{V - b}\, e^{-\left(1 + \frac{a}{VRT}\right)} \tag{6-10}$$

et en tenant compte de l'équation d'état à basse pression

$$\frac{a}{RT} = \frac{V^2}{V - b} \tag{6-11}$$

on obtient finalement

$$\log_{10} p_{\text{atm}} = \log_{10} \left(\frac{a}{b^2}\right)_{\text{cgs}} - 6{,}15 - 0{,}43\, \frac{a}{bRT} \tag{6-12}$$

Nous avons effectué les calculs numériques pour l'argon en utilisant

$a = 0{,}8 \times 10^{12}$ bar. cm^6/mole $b = 25$ cm^3/mole,

obtenus à partir des données critiques.

Nous donnons ci-dessous les résultats ainsi que ceux obtenus en substituant dans (6-7), (6-8) et (6-9) les valeurs numériques des constantes obtenues par le viriel et dans (6-5) également celles déduites des relations (5-4).

Argon.

	$4{,}0 - \frac{350}{T}$	expér.
$\log_{10} p_{\text{atm}} =$	$4{,}6 - \frac{425}{T}$	loi (1-2) [viriel]
	$4{,}7 - \frac{425}{T}$	viriel } loi (1-5)
	$4{,}4 - \frac{325}{T}$	rel. (5-4) } loi (1-5)
	$4{,}9 - \frac{425}{T}$	loi (1-5) avec approx. (3-8), [viriel]
	$3{,}0 - \frac{175}{T}$	Van der Waals

Azote.

	$3{,}9 - \frac{300}{T}$	expér.
$\log_{10} p_{\text{atm}} =$	$4{,}3 - \frac{350}{T}$	loi (1-2) [viriel]
	$4{,}4 - \frac{350}{T}$	viriel } loi (1-5)
	$4{,}2 - \frac{275}{T}$	rel. (5-4) } loi (1-5)
	$4{,}7 - \frac{350}{T}$	loi (1-5) avec approx. (3-8) [viriel]

Néon.

$$\log_{10} p_{\text{atm}} = \begin{cases} 3{,}7 - \dfrac{100}{T} & \text{expér.} \\ 4{,}3 - \dfrac{125}{T} & \text{loi (1-2) [viriel]} \\ 4{,}4 - \dfrac{125}{T} & \text{viriel} \\ 4{,}1 - \dfrac{75}{T} & \text{rel. (5-4)} \end{cases} \text{loi (1-5)}$$

$$\quad 4{,}7 - \dfrac{125}{T} \quad \text{loi (1-5) avec approx. (3-8) [viriel]}$$

Remarquons toutefois que cette méthode n'est utilisable que pour Λ_0 et Λ^*. En effet, V_0 et V^* étant déterminés par l'intermédiaire de leur logarithme, la précision ne serait pas suffisante. On obtient ainsi

	N_2	A	Ne
Λ^0	$2{,}8 \times 10^{-13}$	$3{,}2 \times 10^{-13}$	$0{,}9 \times 10^{-13}$
Λ^*	$1{,}4 \times 10^{-13}$	$1{,}6 \times 10^{-13}$	$0{,}5 \times 10^{-13}$

Ici encore les valeurs ne diffèrent pas beaucoup de celles obtenues par les autres méthodes.

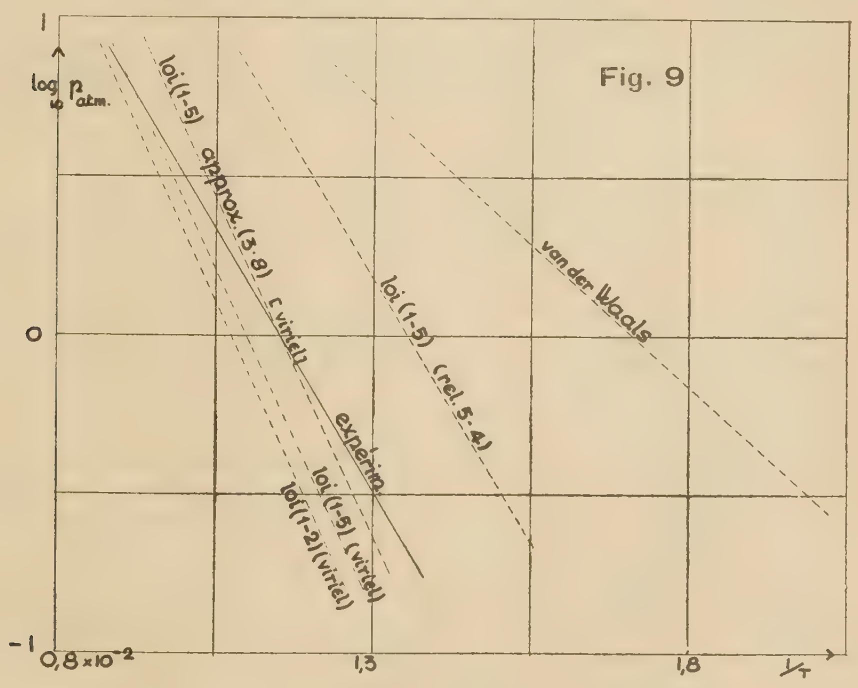


Fig. 9. — Vérification dans le cas de l'argon des équations donnant la tension de vapeur.

Nous avons tracé sur la figure 9 les cinq droites théoriques pour l'argon. Comme on le voit les modèles dérivés de (1-2) et (1-5) donnent des résultats considérablement meilleurs à celui de Van der Waals.

L'action du champ moyen de Lennard-Jones et Devonshire ne paraît pas très importante puisque dans (3-8) cette dernière est négligée.

Remarquons également que l'accord est meilleur pour les valeurs déduites du viriel.

La tension de vapeur nous fournit un nouveau moyen de déterminer les constantes d'interaction en faisant coïncider la droite théorique (6-5) ou (6-7) avec la droite expérimentale de la figure 9.

Grâce à la forme simple de l'équation d'état (5-2) il a été possible de déduire les constantes Λ_0 et V_0 du modèle simplifié à partir de données macroscopiques. Nous venons également de déterminer Λ^*. Il est alors aisé de calculer aussi V^* en utilisant une des valeurs de $\dfrac{V}{V^*}$ figurant dans le tableau VIII.

Nous avons pris

$$\frac{V}{V^*} = 1{,}3 \qquad \text{correspondant à} \qquad \frac{\Lambda^*}{kT} = 12$$

On trouve

	N_2	A	Ne
$V^* =$	$4{,}6 \times 10^{-23}$	$3{,}8 \times 10^{-23}$	$2{,}2 \times 10^{-23}$.

Nous donnons maintenant un tableau général permettant de comparer entre elles les valeurs des constantes obtenues à partir des différentes méthodes envisagées dans ce travail.

TABLEAU IX. — *Tableau général des valeurs obtenues pour les constantes d'interaction*

	N_2	A	Ne	
$\Lambda_0 =$	$3{,}2 \times 10^{13}$	$4{,}0 \times 10^{13}$	$1{,}2 \times 10^{-13}$	viriel
	$2{,}5 \times 10^{13}$	$3{,}0 \times 10^{13}$	$0{,}9 \times 10^{13}$	éq. d'état
	$2{,}8 \times 10^{-13}$	$3{,}2 \times 10^{-13}$	$0{,}9 \times 10^{-13}$	tens. vap.
$V_0 =$	$3{,}6 \times 10^{23}$	$2{,}8 \times 10^{23}$	$1{,}5 \times 10^{23}$	viriel
	$4{,}7 \times 10^{23}$	$4{,}0 \times 10^{23}$	$2{,}3 \times 10^{-23}$	éq. d'état
$\Lambda^* =$	$1{,}6 \times 10^{13}$	$2{,}0 \times 10^{13}$	$0{,}6 \times 10^{13}$	viriel
	$1{,}4 \times 10^{-13}$	$1{,}6 \times 10^{13}$	$0{,}5 \times 10^{-13}$	tens. vap.
$V^* =$	$5{,}1 \times 10^{23}$	$3{,}9 \times 10^{-23}$	$2{,}1 \times 10^{-23}$	viriel
	$4{,}6 \times 10^{23}$	$3{,}8 \times 10^{23}$	$2{,}2 \times 10^{23}$	prop. macr. (éq. d'ét. tens. vap.)

Ainsi qu'on le constate, les résultats ne diffèrent pas beaucoup entre eux.

La température d'ébullition s'obtient en résolvant l'équation

$$\log_{10} p_{\text{atm}} = 0.$$

On tire respectivement de (6-5) et (6-6)

$$T_{\text{éb}} = \frac{0{,}15 \dfrac{\Lambda_0}{k}}{\log_{10} \dfrac{\Lambda_0}{V_0} - 5{,}50} \tag{6-13}$$

$$T_{\text{éb}} = \frac{0{,}15 \dfrac{\Lambda_0}{k}}{\log_{10} \dfrac{\Lambda_0}{V_0} - 5{,}25} \tag{6-14}$$

et de (6-7)

$$T_{\text{éb}} = \frac{0{,}295 \dfrac{\Lambda^*}{k}}{\log_{10} \dfrac{\Lambda^*}{V^*} - 5{,}15} \tag{6-15}$$

TABLEAU X. — (*Températures d'ébullition*)

	N_2	A	Ne
Expér	77	87	27
Loi (1-5) viriel	78	93	30
Loi (1-5) (app. 3-8) viriel	74	89	28
Loi (1-5) rel. (5-4)	64	75	24
Loi (1-2) [viriel]	79	94	30

Comme on le voit, le modèle simplifié donne d'aussi bons résultats que celui dérivé de (1-2).

Il est intéressant de noter que dans la formule exprimant le logarithme de la tension de vapeur, la valeur du terme indépendant de la température déduit du modèle de LENNARD-JONES et DEVONSHIRE est toujours trop grande, tandis que ce terme déduit du modèle de Van der WAALS est trop faible. Étant donnée la signification thermodynamique de ce terme liée à l'entropié de vaporisation, ceci montre que l'entropie réelle du liquide est *supérieure* à celle déduite du modèle de LENNARD-JONES et DEVONSHIRE et *inférieure* à celle déduite du modèle de Van der WAALS. Cela correspond bien à l'idée physique qu'on est amené à se faire de l'arrangement des molécules dans un liquide.

7. Entropie de vaporisation. — Considérons le modèle simplifié dérivé de (1-5). En utilisant la relation

$$E_\Omega = -T^2 \frac{\partial\left(\dfrac{F}{T}\Omega\right)}{\partial T} \tag{7-1}$$

où F_Ω est l'énergie libre configurationnelle, on obtient l'énergie interne correspondante, à savoir

$$E_\Omega = -N\Lambda_0 \left(\frac{V_0}{V}\right)^2 (0{,}5 + 3{,}2\alpha^2). \tag{7-2}$$

L'énergie interne totale du liquide s'obtient en ajoutant à cette valeur l'énergie d'agitation thermique $\frac{3}{2} kT$ (et éventuellement l'énergie interne de rotation et de vibration). Comme ces contributions sont les mêmes dans le gaz, l'énergie de vaporisation est égale à (7-2) changé de signe. Comme pratiquement $\alpha < 0{,}1$ on peut écrire

$$E_{\text{vap}} \approx \frac{N}{2} \Lambda_0 \left(\frac{V_0}{V}\right)^2 \tag{7-3}$$

L'entropie de vaporisation est définie par l'expression

$$\Delta S = \frac{E_{\text{vap}}}{T_{\text{éb}}} \tag{7-4}$$

En tenant compte de (7-3) et de l'équation d'état (5-2) on obtient

$$\Delta S = \frac{R}{2\alpha} = \frac{1}{\alpha} \tag{7-5}$$

si ΔS est exprimé en calories.

TABLEAU XI. — *Entropie de vaporisation*

	N_2	A	Ne
Expér.	18	17	15
Rel. (5-4)	15	17	16
Viriel	22	24	23

Le tableau XI nous montre que l'ordre de grandeur est correctement rendu. La valeur calculée dépend très fortement de la valeur adoptée pour les paramètres. Si ceux-ci sont fixées à partir du viriel, les valeurs calculées sont fortement en excès sur les valeurs observées. Si au contraire on prend les valeurs fixées à partir de la densité du liquide, la correspondance est bonne.

8. Chaleur de vaporisation. — Nous avons déjà indiqué antérieurement que le modèle de l'état liquide de LENNARD-JONES et DEVONSHIRE permet d'obtenir des résultats intéressants pour d'autres liquides que les seuls gaz rares liquéfiés [4]. Nous allons vérifier cette constatation sur un autre exemple : la chaleur de vaporisation.

Dans un récent travail [5] S. W. BENSON a montré que l'énergie de vaporisation d'un grand nombre de liquides peut se représenter par la relation

$$E_{vap} = A(d_l^2 - d_v^2) \qquad (8\text{-}1)$$

où A est une constante caractéristique de chaque liquide, d_l et d_v respectivement les densités molaires du liquide et de sa vapeur. Dans la presque totalité du domaine d'existence du liquide, $d_v \ll d_l$ et (8-1) se réduit à

$$E_{vap} \approx A d_l^2 \qquad (8\text{-}2)$$

C'est précisément la forme de la relation (7-3).

Observons qu'en vertu de ce que nous avons vu à propos de l'étude des données critiques

$$\begin{cases} \Lambda_0 = V_c \times \text{constante} \\ \Lambda_0 = kT_c \times \text{constante} \end{cases} \qquad (8\text{-}3)$$

où les constantes ont les mêmes valeurs pour tous les corps obéissant au théorème des états correspondants.

Les constantes intervenant dans (8-3) ont à peu près les valeurs expérimentales 0,3 et 18 (*).

D'où en exprimant l'énergie de vaporisation en cal./mol.

$$E_{cal} = N \frac{\Lambda_0}{2} V_0^2 \left(\frac{1}{V}\right)^2 = \frac{18NkT_c}{2}(0.3V_c)^2 \left(\frac{1}{V}\right)^2 = 1{,}6T_c \left(\frac{d}{d_c}\right)^2$$

En comparant l'expression ci-dessus avec la formule empirique (8-2) on voit que

$$A = 1{,}6 \frac{T_c}{d_c^2},$$

c'est-à-dire que

$$\frac{Ad_c^2}{T_c} = 1{,}6 \qquad (8\text{-}4)$$

Le tableau XII donne les valeurs de ce rapport pour plus de vingt substances.

TABLEAU XII. — $\left(\textit{Valeurs de } \frac{Ad_c^2}{T_c}\right)$.

CO_2	1,74	CH_3OH	2,03
SO_2	1,57	C_2H_5OH	1,95
NH_3	1,52	C_3H_7OH	2,27
H_2O	1,60	*n*-pentane	1,76
Formiate de méthyle	1,72	isopentane	1,53
Formiate d'éthyle	1,76	*n*-hexane	1,82
Formiate de propyle	1,83	cyclohexane	1,61
Acétate de méthyle	1,84	benzène	1,70
Acétate d'éthyle	1,26	*n*-heptane	1,90
Acétate de propyle	1,92	*n*-octane	1,88
Butyrate de méthyle	1,87	*di*-isopropyle	1,78
Propane	1,69	*di*-isobutyle	1,91

Comme on le voit, l'accord est aussi satisfaisant que l'on peut espérer, car les substances considérées n'obéissent certainement pas toutes au théorème des états correspondants.

9. Conclusions. — Nous espérons que ce long travail contribuera à mettre en lumière à la fois l'intérêt et la faiblesse du modèle de l'état liquide de LENNARD-JONES et DEVONSHIRE. Ce modèle permet de prévoir les propriétés thermodynamiques des liquides purs avec une bonne approximation, sauf au voisinage du point critique. De même, les propriétés thermodynamiques liées à la coexistence entre liquide et vapeur sont rendues de manière satisfaisante. L'écart entre les valeurs calculées et celles observées provient non d'une imperfection de la loi de force intermoléculaire mais de l'imperfection du modèle statistique lui-même. Il semble raisonnable d'admettre qu'en particulier le nombre de voisins n'est pas une constante mais varie avec la température et subit en particulier une diminution rapide au voisinage du point critique. De même, l'arrangement régulier admis dans le modèle statistique ne subsiste probablement plus à température suffisamment élevée.

Le grand progrès à réaliser dans ce domaine serait de pouvoir abandonner la méthode utilisée ici et qui consiste à n'employer la mécanique statistique que pour déduire d'un modèle *a priori* les propriétés thermodynamiques, mais à chercher à déduire au contraire la structure du liquide, c'est-à-dire le modèle lui-même de l'évaluation de l'intégrale des configurations.

L'un de nous (I. P.) remercie le professeur GUGGENHEIM avec lequel il a discuté plusieurs points exposés dans ce travail.

(*) Les valeurs théoriques déterminées au paragraphe 4 étaient 0,45 et 18.

ANNEXE

Tables des fonctions g, g_l, g_m, g_{ll}, g_{lm}, g_{mm}.

Ces tables ont été calculées par M. A. Mertens et donnent les valeurs des fonctions avec une erreur relative de l'ordre de 10^{-2}.

a) *Tableau de g*

$\frac{V}{V^*}$ \ $\frac{\Lambda^*}{kT}$	7	9	10	12	14	17	20
1,195	0,00208	0,00166	0,00152	0,00122	0,00088	0,00081	0,00060
1,291	0,00350	0,00272	0,00247	0,00202	0,00178	0,00162	0,00134
1,414	0,00583	0,00513	0,00453	0,00390	0,00348	0,00306	0,00273
1,581	0,01070	0,00952	0,00833	0,00820	0,00745	0,00666	0,00672
1,826	0,02052	0,01880	0,01880	0,01790	0,01770	0,01790	0,01770
2,236	0,04400	0,04350	0,04430	0,04610	0,04820	0,05260	0,05730
2,575	0,06290	0,06600	0,06960	0,07440	0,08040	0,09230	0,10670
3,162	0,09620	0,10600	0,11200	0,12500	0,14000	0,16800	0,21300

b) *Tableau de g_l*

$\frac{V}{V^*}$ \ $\frac{\Lambda^*}{kT}$	7	9	10	12	14	17	20
1,195	0,00140	0,00100	0,00074	0,00056	0,00042	0,00031	0,00022
1,291	0,00278	0,00202	0,00174	0,00130	0,00104	0,00074	0,00058
1,414	0,00698	0,00518	0,00457	0,00353	0,00288	0,00216	0,00174
1,581	0,01870	0,01180	0,01330	0,01080	0,00940	0,00800	0,00678
1,826	0,05980	0,05020	0,04750	0,04170	0,03860	0,03570	0,03330
2,236	0,24300	0,22500	0,21500	0,21000	0,21000	0,21500	0,22700
2,575	0,55600	0,53400	0,53800	0,54000	0,56000	0,60800	0,67300
3,162	1,60000	1,64000	1,67000	1,77000	1,90500	2,18000	2,55000

c) *Tableau de g_m.*

$\frac{V}{V^*}$ \ $\frac{\Lambda^*}{kT}$	7	9	10	12	14	17	20
1,195	0,00057	0,000176	0,000156	0,000109	0,0000816	0,0000520	0,0000407
1,291	0,00056	0,000379	0,000324	0,000252	0,000194	0,000149	0,000112
1,414	0,00120	0,000882	0,000762	0,000639	0,000510	0,000399	0,000335
1,581	0,00280	0,00233	0,00213	0,00173	0,00159	0,00134	0,00114
1,826	0,00788	0,00614	0,00640	0,00600	0,00530	0,00523	0,00492
2,236	0,02570	0,02400	0,02370	0,02380	0,02380	0,02530	0,02700
2,575	0,04710	0,04730	0,04860	0,05100	0,05400	0,06040	0,06800
3,162	0,10200	0,10800	0,11300	0,12100	0,13700	0,16200	0,19200

d) *Tableau de g_{ll}*

$\frac{V}{V^*}$ \ $\frac{\Lambda^*}{kT}$	7	9	10	12	14	17	20
1,195	0,00152	0,000756	0,000586	0,000361	0,000238	0,000165	0,000094
1,291	0,00400	0,00240	0,00160	0,00124	0,000812	0,000546	0,000362
1,414	0,01330	0,00860	0,00670	0,00460	0,00320	0,00240	0,00174
1,581	0,05430	0,03620	0,03010	0,02250	0,01790	0,01390	0,01000
1,826	0,23000	0,19100	0,17900	0,14700	0,12500	0,10700	0,09240
2.236	2,4000	1,9100	1,7300	1,5700	1,4300	1,3400	1,3400
2,575	9,0700	7,5800	7,1200	6,6120	6,2100	6,3400	6,5300
3,162	50,0000	47,0000	44,8000	43,7000	44,0000	46,6000	50,2000

e) *Tableau de g_{lm}*

$\frac{V}{V^*}$ \ $\frac{\Lambda^*}{kT}$	7	9	10	12	14	17	20
1,195	0,000252	0,000133	0,000107	0,0000715	0,0000498	0,0000308	0,0000183
1,291	0,000664	0,000396	0,000326	0,000220	0,000156	0,000107	0,0000709
1,414	0,00202	0,00127	0,00107	0,000779	0,000591	0,000413	0,000303
1,581	0,00760	0,00520	0,00440	0,00360	0,00270	0,00220	0,00160
1,826	0,00820	0,02540	0,02270	0,01890	0,01650	0,01450	0,01250
2,236	0,20400	0,17500	0,16400	0,15100	0,14500	0,14200	0,14200
2,575	0,61600	0,55500	0,53820	0,51800	0,51500	0,53400	0,57300
3,162	2,5800	2,4500	2,4400	2,5200	2,5900	2,8500	3,2400

f) *Tableau de g_{mm}.*

$\frac{V}{V^*}$ \ $\frac{\Lambda^*}{kT}$	7	9	10	12	14	17	20
1,195	0,0000433	0,0000300	0,0000169	0,0000128	0,00000776	0,00000544	0,00000424
1,291	0,000113	0,0000727	0,0000569	0,0000406	0,0000299	0,0000169	0,0000122
1,414	0,000320	0,000215	0,000182	0,000135	0,000101	0,0000748	0,0000512
1,581	0,00105	0,000744	0,000645	0,000507	0,000452	0,000347	0,000264
1,826	0,00390	0,00320	0,00290	0,00250	0,00230	0,00190	0,00180
2,236	0,01890	0,01700	0,01620	0,01560	0,01510	0,01550	0,01570
2,575	0,04650	0,04360	0,04400	0,04370	0,04510	0,04840	0,05330
3,162	0,14100	0,14400	0,14600	0,15300	0,16400	0,18800	0,21900

BIBLIOGRAPHIE

[1] Lennard-Jones et Devonshire. — *Proc. Roy. Soc.*, A **163**, 53 (1937) et **165**, 1 (1938).

[2] Fowler et Guggenheim. — *Statistical Thermodynamics*, Cambridge Univ. Pr. (1939).

[3] A. Eisenstein et N. S. Gingrich. — *Phys. Rev.*, **57**, 1054 (1940).

[4] I. Prigogine. — *Journ. de Phys. et de Rad.*, p. 21, 1944.

[5] S. W. Benson. — *J. Chem. Phys.*, **15**, 367 (1947).

PASSAGE DES GELS A L'ÉTAT DE SOLUTIONS. DISSOLUTION DES CHLORURES DE POLYVINYLE DANS LE TÉTRAHYDROFURANE.

par Édouard CALVET

Au cours de mesures de coefficients de diffusion de chlorures de polyvinyle dans le tétrahydrofurane réalisées par nos soins pour le Centre de Physique macromoléculaire de Strasbourg, nous avons observé un certain nombre de phénomènes intéressants qui permettent de suivre avec précision et d'interpréter le mécanisme de la dissolution de ces macromolécules.

Rappel de la méthode interférométrique d'étude de la diffusion verticale. — Nous utilisons la méthode interférométrique d'étude de la diffusion verticale que j'ai mise au point au cours des dernières années écoulées (1).

Une double cuve contient d'un côté le solvant ou une solution homogène du corps étudié ; de l'autre côté, le liquide dans lequel un processus quelconque de diffusion verticale se produit. Deux faisceaux synchrones de lumière monochromatique provenant d'une double fente de Young traversent les cuves et donnent un tableau de franges verticales sur un enregistreur photographique dont l'axe de rotation est vertical. Une fente très fine parallèle à la direction primitive des franges laisse passer la lumière qui tombe sur l'enregistreur. Celui-ci est situé au conjugué optique de la face de sortie de la cuve grâce à un système optique approprié, de façon à éliminer l'effet de la déviation verticale des rayons lumineux à la traversée de la cuve.

Les franges se courbent et se déplacent au cours de la diffusion. L'intersection d'une frange courbée avec la fente de l'enregistreur se trouvant à une distance constante de la position primitive de cette frange avant que le processus de diffusion se soit produit, on obtient l'enregistrement d'une courbe d'égale concentration. L'équidistance des franges étant constante, le faisceau de courbes enregistrées courbes c = Cte) représente la projection dans le plan des x et des t de courbes de niveau équidistantes en concentration.

Ce que l'on peut obtenir avec les courbes enregistrées. — L'enregistrement obtenu permet de connaître la répartition des concentrations dans la cuve laboratoire à chaque instant. Nous avons déjà montré qu'on peut en tirer le coefficient de diffusion et les variations de ce dernier en fonction de c et du gradient de c. Mais on peut utiliser notre méthode d'enregistrement des courbes $c = f(x, t)$ à l'étude de bien d'autres questions intéressant notamment la cinétique des réactions chimiques, les équilibres des systèmes en solution, le mécanisme de la dissolution et de la gélatinisation, etc. Cette méthode nous paraît donc d'une grande fécondité.

Les courbes enregistrées possèdent les propriétés suivantes que nous n'avons pas fait ressortir (ou insuffisamment) dans nos précédentes publications.

Cas de la diffusion normale de deux solutions d'une même substance dans le même solvant. — Considérons deux couches superposées de solutions de concentrations c_1 et c_2 (l'une de ces concentrations pouvant être nulle) et laissons diffuser ces solutions. On observe les faits suivants :

1° *Le nombre total des courbes enregistrées n'est fonction que de c_1 et c_2 et non des quantités de solutions en présence.*

Les courbes c = Cte apparaissent toutes au début de la diffusion au voisinage de la surface de séparation des deux couches. Elles s'écartent ensuite les unes des autres pour rejoindre l'image du fond et du plafond de la cuve. Aucune nouvelle courbe n'apparaît au cours de la diffusion. *Cette remarque importante permet d'attribuer très aisément à chaque courbe enregistrée la concentration qui lui correspond.* S'il

apparaît n courbes enregistrées, leur équidistance en concentration est $\Delta c = (c_1 - c_2)/n$. (Nous supposons $c_1 > c_2$.) La concentration correspondant à la courbe de numéro p comptée de c_2 vers c_1 est :

$$c = c_2 + p\frac{c_1 - c_2}{n} = c_2 + p\Delta c \ (*)$$

On remarque que la seule connaissance du nombre total n des courbes enregistrées ne donne aucun renseignement sur la concentration c_∞ de la solution homogène finalement obtenue, puisque n ne dépend pas des quantités de solutions en présence.

2° *Les courbes enregistrées se divisent en deux groupes* : celles qui rejoignent leplafond de la cuve et celles qui rejoignent le fond. *Le dénombrement de l'un de ces groupes permet le calcul de la concentration finale* c_∞.

La concentration finale c_∞, atteinte théoriquement au bout d'un temps infini, est reliée aux concentrations initiales c_1 et c_2 et à l'épaisseur x_1 et x_2 des couches correspondantes de solutions par

$$(1) \qquad c_\infty = \frac{c_1x_1 + c_2x_2}{x_1 + x_2} \ (**)$$

La courbe enregistrée correspondant à la concentration c_∞ est asymptotique à une parallèle à l'axe des t équidistante du fond et du plafond de la cuve, comme nous l'avons déjà montré (E. Calvet, *J. Chim. phys.*, (**43.** 1946, p. 37-53) ; cette remarque facilite son repérage dans le faisceau des courbes enregistrées. C'est en effet la courbe c_∞ qui sépare les deux groupes de courbes enregistrées. L'un de ces groupes contient un certain nombre de courbes présentant un maximum (ou un minimum) ; c'est celui qui correspond au milieu pour lequel l'épaisseur de la couche est la plus faible. L'autre groupe ne présente aucune courbe à maximum ou minimum, mais seulement des points d'inflexion. Pour calculer la concentration finale c_∞, il suffira de compter le nombre de courbes enregistrées qui se trouvent d'un même côté de la courbe c_∞ ; soit par exemple m_1 du côté 1 et m_2 du côté 2. On aura

$$(2) \qquad c_\infty = c_1 - m_1\Delta c = c_2 + m_2\Delta c$$

Remarque. — Lorsque l'une des concentrations c_1 ou c_2 est inconnue, par exemple c_2, il est encore possible de calculer la concentration finale c_∞ au moyen d'une expérience séparée dans laquelle on évalue l'équidistance en concentration Δc. Il suffit pour cela d'étudier la diffusion de 2 couches de solutions de concentrations connues c_1 et c'_2 qui font apparaître n' courbes enregistrées. On aura

$$\Delta c = \frac{c_1 - c'_2}{n'}$$

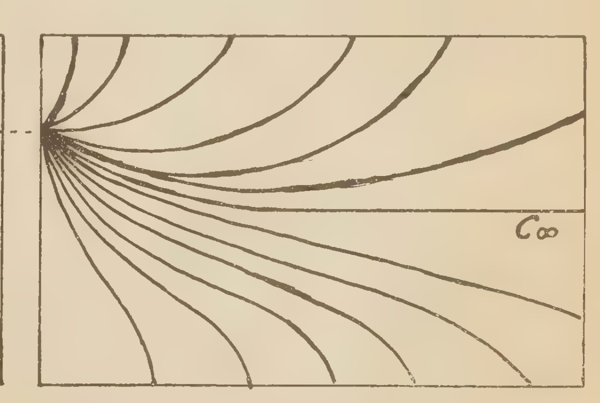


Fig. 1. — Schéma des courbes enregistrées.

I. **Étude des phénomènes qui se produisent au cours du passage de l'état de gel à celui de solution.** — Les courbes enregistrées que nous avons obtenues par la superposition d'une couche de gel de chlorure de polyvinyle-tétrahydrofurane et d'une couche de tétrahydrofurane pur ne représentent pas en général une diffusion normale.

Les clichés obtenus (sauf à basse température et dans le cas des gels dilués) présentent une particularité très curieuse : *ils montrent la limite de séparation du gel et de la solution d'une manière très nette* et l'évolution de cette limite au cours du temps.

La zone de passage gel-solution se déplace tantôt vers le haut, tantôt vers le bas, au cours de la diffusion. Pour un titre supérieur à une limite que nous avons évaluée (5 % de chlorure de polyvinyle), le gel placé au fond de la cuve montre un gonflement très net, tout en se dissolvant partiellement dans le solvant placé au-dessus. Pour un titre inférieur à 5 % environ, on observe au contraire un affaissement de la surface de séparation.

(*) Il est bien évident que ce calcul suppose que la différence des concentrations $C_1 - C_2$ des deux couches superposées est assez faible pour que le retard optique reste proportionnel à la variation de concentration. Nous en avons fait la vérification expérimentale en constatant que le nombre des courbes enregistrées apparues est bien proportionnel à $C_1 - C_2$.

(**) Ce calcul de la concentration finale C_∞ suppose qu'il n'y a pas de variation de volume par mélange. Si l'expérience démontre le contraire on corrigera la valeur trouvée par C_∞ en la multipliant par le rapport des volumes avant et après mélange.

D'autre part, ces clichés montrent une allure extrêmement différente de la diffusion dans le gel et dans la solution. En effet, les courbes enregistrées sont verticales dans la partie supérieure et le coefficient de diffusion semble devenir infini. Cela ne peut s'expliquer que par un changement de volume spécifique des particules dissoutes au passage dans la solution, ce qui entraîne un mouvement de convection, de bas en haut, des particules dissoutes.

Nous avons alors étudié ce changement de volume spécifique par des mesures directes de densités et nous en avons recherché la cause au moyen de déterminations microcalorimétriques.

Enfin nous avons effectué des mesures de coefficients de diffusion dans la zone de passage gel-solution. Ces mesures étaient particulièrement délicates et aboutissent à la conclusion suivante : le coefficient de diffusion diminue jusqu'à devenir sensiblement nul quand on traverse de bas en haut la couche de passage : c'est un effet de la tension interfaciale entre les phases gel et solution.

Résultats des expériences de diffusion. — 1° *Gonflement des gels en fonction de la température et de la concentration.* — Nous avons réalisé de nombreuses expériences de diffusion de gels de chlorure de polyvinyle dans le tétrahydrofurane ; les clichés ci-joints représentent les différents types d'enregistrement obtenus. On peut résumer l'influence de la température et de la concentration dans le tableau suivant :

Interprétation. — 1° *Cas des gels concentrés.* — Les molécules de chlorure de polyvinyle se solvatent considérablement ; la solvatation des macromolécules est un phénomène exothermique que nous avons déjà étudié au microcalorimètre [2].

Un gel concentré est incomplètement solvaté ; il absorbe donc le solvant, ce qui entraîne un gonflement ; le gonflement cesse lorsque l'affinité pour le solvant est devenue nulle. Il y a en même temps *dissolution lente* du gel dans la partie supérieure (solvant). Il en résulte que, lorsque la quantité de solvant placée à la partie supérieure du gel est grande, la surface de séparation tend ensuite à baisser du fait de la dissolution, d'où le passage par un maximum du niveau de la surface de séparation. Il n'y aura pas de passage par un maximum si la quantité de solvant placée à la partie supérieure est faible.

Nous avons pu fixer l'état d'équilibre gel solvaté-solution aux environs de la concentration 5 % du gel, la concentration de la solution qui surnage est alors environ 0,5 %. Cet équilibre se maintient pendant un temps pratiquement indéfini.

2° *Cas des gels dilués.* — D'après ce qui précède, *il est impossible d'obtenir un gel dilué par simple superposition d'un gel concentré et du solvant.* Nous avons fait cette expérience et nous avons retrouvé une surface de séparation gel-solution après 6 mois de contact. Si la quantité de solvant est suffisante, il peut y avoir dissolution totale (formation d'une solution de concentration inférieure à 0,5 % et non d'un gel).

Température	Gels dilués concentration inférieure à 5 %	Gels concentrés concentration supérieure à 5 %
Ordinaire (vers 20°)	On observe une *diffusion normale pour* les gels très dilués (de 1 à 2 %). Aucune limite de séparation gel-solution n'apparaît. Les anomalies apparaissent au voisinage de la concentration 5 %.	On observe une *diffusion anormale. Les gels gonflent.* Il apparaît une *surface de séparation très nette gel-solution* qui subsiste indéfiniment lorsque la solution a atteint la concentration 0,5 %. L'évolution au cours du temps de la surface de séparation des deux phases est parfaitement enregistrée. Elle tend asymptotiquement vers une limite lorsque le solvant n'est pas en quantité trop grande pour dissoudre une fraction importante de gel. Sinon cette surface de séparation passe par un *maximum.*
Vers 40°	*Diffusion anormale.* Le *gel s'affaisse.* La surface de séparation gel-solution est très nette ; elle baisse et tend vers une limite qui dépend des quantités relatives de gel et de solvant primitivement en présence.	*Diffusion anormale.* Les gels gonflent comme à la température ordinaire.

On ne peut obtenir les gels dilués au-dessous de 5 % qu'en agitant convenablement le gel et le solvant (ou la solution). On obtient ainsi un mélange thixotropique. Il faut considérer ce mélange comme formé de portions de gel réparties dans le solvant, un peu à la façon d'une éponge plongée dans un liquide. L'ensemble présente une rigidité qui diminue avec l'agitation et varie avec la température : elle est plus grande à 20° qu'à 40°.

Lorsqu'on superpose le solvant pur à cette solution, il se produit deux phénomènes différents suivant la température.

a) *A basse température, environ* 20°. On ne peut observer évidemment de gonflement, puisque les molécules de chlorure de polyvinyle sont solvatées

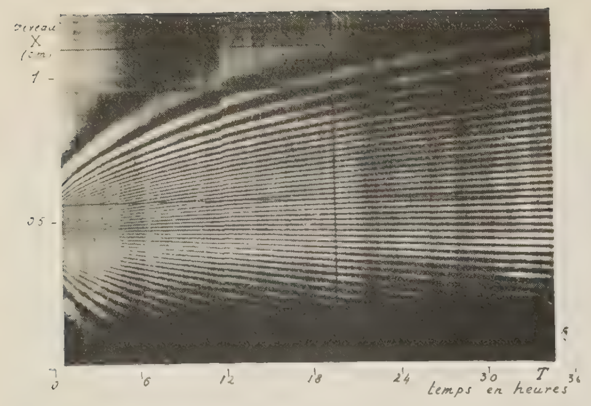


Fig. 2. — Gel de chlorure de polyvinyle-tétrahydrofurane à 1,96 % diffusant dans le tétrahydrofurane pur à 19°5 C.

Poids moléculaire du chlorure de polyvinyle 125.000.

La diffusion est normale.

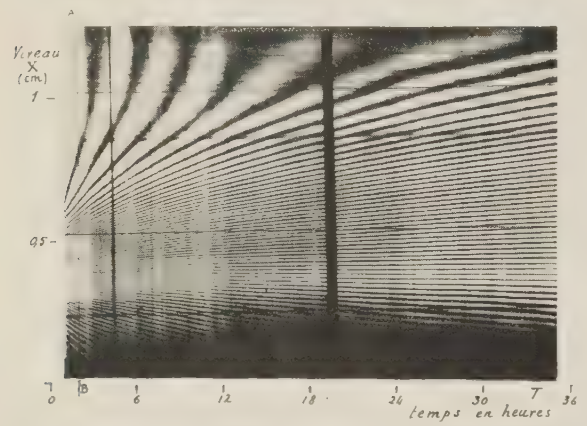


Fig. 3. — Gel de chlorure de polyvinyle-tétrahydrofurane à 2,60 % diffusant dans le tétrahydrofurane pur à 18°85 C.

Poids moléculaire du chlorure de polyvinyle 86.000.

La diffusion est sensiblement normale.

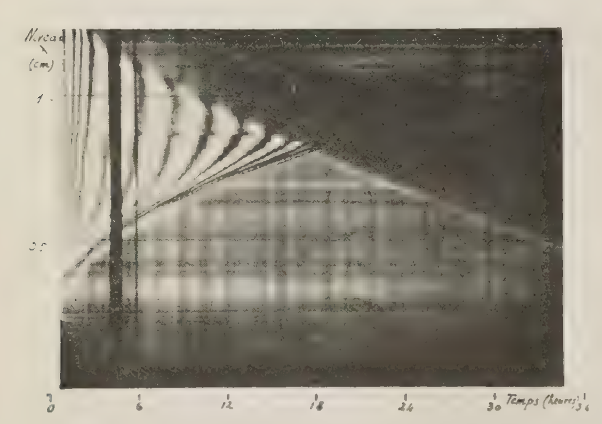


Fig. 4. — Gel de chlorure de polyvinyle-tétrahydrofurane à 8,6 % diffusant dans le tétrahydrofurane pur à 21°5 C. Poids moléculaire du chlorure de polyvinyle 125.000.

Diffusion anormale ; le gel gonfle et les phases gel et solution restent nettement séparées.

Remarque. La cuve-témoin s'est vidée accidentellement au cours de l'expérience, ce qui a produit la disparition progressive des courbes enregistrées ; la limite de séparation gel-solution a continué cependant à s'enregistrer.

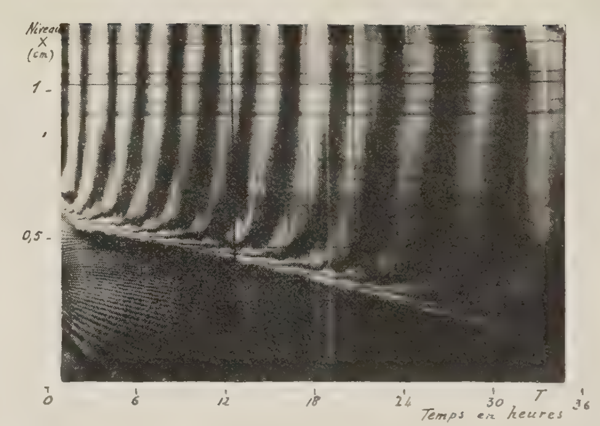


Fig. 5. — Gel de chlorure de polyvinyle-tétrahydrofurane à 1,96 % diffusant dans le tétrahydrofurane pur à 33°6 C.

Poids moléculaire du chlorure de polyvinyle 125.000.

Diffusion anormale ; le gel s'affaisse et les deux phases gel et solution restent nettement séparées.

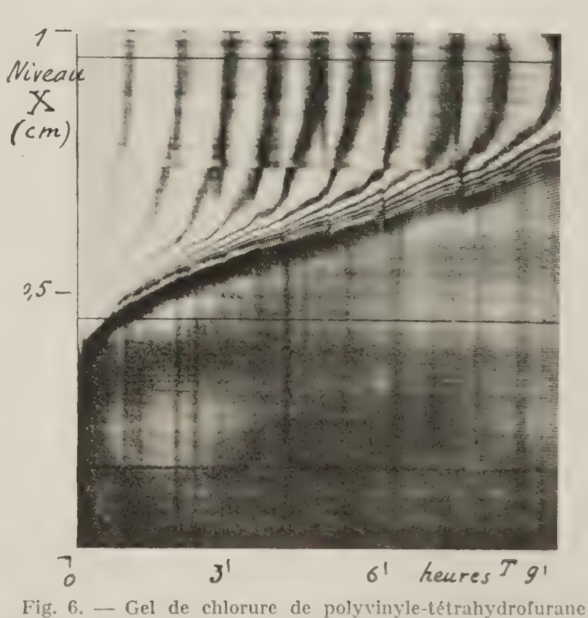


Fig. 6. — Gel de chlorure de polyvinyle-tétrahydrofurane à 8,60 % diffusant dans le tétrahydrofurane pur à 39°5 C.

Poids moléculaire du chlorure de polyvinyle 125.000.

Diffusion anormale ; le gel gonfle et les deux phases gel et solution restent nettement séparées.

au maximum. La rigidité du mélange thixotropique à 20° est suffisante pour qu'on ne puisse observer un abaissement de la surface de séparation dû à la diffusion de la portion de solution contenue à l'intérieur du gel et en équilibre avec celui-ci. On observe donc seulement la diffusion normale que l'on obtient pour les substances ordinaires par la superposition de 2 couches de solution de concentrations différentes c_1 et c_2.

b) *A plus haute température, environ 30 à 40°.* La rigidité du gel devient extrêmement faible. Celui-ci s'affaisse donc au fur et à mesure de la diffusion de la solution contenue dans les mailles du gel. (*)

II. **Étude de la variation du coefficient de diffusion à la surface de séparation du gel et de la solution qui surnage.** — Dans toutes les expériences qui suivent, le gel, plus dense que le solvant, est placé au fond de la cuve et le solvant au-dessus. La diffusion se produit de bas en haut.

1° *Expériences à 18°85.* — Le cliché fig. 3 montre une diffusion qui paraît à peu près normale :

Poids moléculaire.	86 000
Titre	2,596 %

Les mesures du coefficient de diffusion faites suivant la coupe AB, 2 heures après le début du phénomène de diffusion et effectuées suivant notre méthode habituelle [1], montrent cependant de grandes variations de ce coefficient au voisinage de la zone de passage gel-solution (très large dans le cas présent).

Ainsi, on trouve pour les points définis par l'intersection de la coupe AB avec les courbes enregistrées, comptées de haut en bas, de numéro N, les résultats suivants :

N (N° de la courbe enregistrée)	C (Titre correspondant)	K (Coefficient de diffusion à 18°,85)
3	$10{,}3.10^{-4}$	$0{,}22.10^{-7}$
6	$20{,}6.10^{-4}$	$1{,}64.10^{-7}$
9	$30{,}9.10^{-4}$	$4{,}89.10^{-7}$
18	$65\ .10^{-4}$	$3{,}0\ .10^{-7}$

Le coefficient K diminue ensuite très lentement à mesure que le titre augmente. Enfin, dans le haut du cliché, les premières courbes enregistrées sont verticales, ce qui démontre que le coefficient de diffusion prend des valeurs extrêmement grandes.

L'anomalie que présentent les variations de K entre les 3e et 9e courbes, au début du phénomène de diffusion, est due à l'existence de la zone de passage gel-solution.

Le calcul des valeurs de K pour une autre coupe, plus éloignée du début du phénomène, et par conséquent dans une zone où le gradient varie lentement, donne au contraire des valeurs absolument normales de K. On trouve $K_0 = 3{,}6.10^{-7}$ à 20° et $5{,}05.10^{-3}$ à 40° pour la concentration nulle.

2° *Expériences à 40°.* — L'anomalie précédente du phénomène de diffusion, qui se présente dans la couche de passage gel-solution, est beaucoup mieux marquée quand cette couche de passage est réduite à une faible épaisseur. C'est le cas des diffusions réalisées vers 40°, quels que soient les titres.

Les mesures deviennent plus difficiles, étant donnée la forme particulière des courbes enregistrées correspondant à la couche de passage.

Nous avons tout de même tenté cette mesure, en prenant de nombreuses précautions.

Il est impossible notamment de mesurer les Δt correspondant à un Δx (intervalle vertical de 2 courbes consécutives) par la détermination des intervalles, parallèles à l'axe des T, séparant 2 courbes consécutives, puisque les courbes ne peuvent être considérées comme linéaires dans ces intervalles.

Nous avons donc été conduit à remplacer les courbes enregistrées par leur tangente aux points d'intersection avec la coupe effectuée sur le cliché. Nous avons tracé ces tangentes en étudiant au comparateur et au microphotomètre enregistreur les intersections des courbes avec 2 parallèles à l'axe des x très rapprochées (1,5 mm). Le réseau de ces tangentes a été porté sur un dessin à grande échelle sur lequel nous avons calculé les valeurs de K suivant le procédé habituel.

Nous donnerons seulement les conclusions générales de nos mesures : *le coefficient de diffusion à l'intérieur de la zone de passage gel-solution diminue jusqu'à devenir nul, puis augmente considérablement dès que l'on pénètre dans la phase solution.*

3° *Interprétation.* — La diminution considérable de la valeur de K à l'intérieur de la zone de passage peut s'interpréter aisément en tenant compte d'une tension interfaciale gel-solution. Les molécules de soluté de la phase gel sont soumises à des attractions mutuelles (pression interne) qui ne se compensent pas à la surface de séparation gel-solution et ont pour

(*) En résumé le système chlorure de polyvinyle-tétrahydrofurane peut se présenter sous 3 états :
1° *Etat de gel* pour les titres en chlorures de polyvinyle supérieurs à 5 % en poids environ.
2° *Etat thixotropique* pour les titres compris entre 0,5 % et 5 %.
3° *Etat de solutions* pour les titres inférieurs à 0,5 %.

effet de ralentir considérablement le passage en solution.

Il est curieux de remarquer que, tout au moins au début du phénomène de diffusion, ces forces d'attraction qui s'exercent sur les molécules de soluté à la surface du gel sont si élevées que le coefficient de diffusion devient sensiblement nul dans la zone de passage.

III. **Diffusion dans la phase solution.** — Il est impossible de déterminer sur les clichés enregistrés un coefficient de diffusion dans la phase solution ; les courbes enregistrées sont verticales et donnent pour K une valeur infinie. Nous sommes resté assez longtemps sans pouvoir expliquer ce résultat qui paraît tout à fait anormal. La seule interprétation possible est la suivante :

Les molécules de chlorure de polyvinyle qui se détachent de la zone de passage gel-solution sont *moins denses que le solvant pur et s'élèvent à l'intérieur de celui-ci par simple convection.*

Étant donné que le chlorure de polyvinyle est normalement beaucoup plus dense que le tétrahydrofurane (solvant léger de densité 0,88 à 20°). nous avons tenu à contrôler par d'autres méthodes la conclusion précédente qui semble extraordinaire.

Étude des densités des solutions de chlorure de polyvinyle dans le tétrahydrofurane fraîchement préparées. — Désirant mesurer le coefficient de diffusion du chlorure de polyvinyle en solution fraîchement préparée, de titre inférieur à 0,5 %, dans le tétrahydrofurane pur, nous avons essayé en vain de superposer une couche de solution et une couche de solvant, les densités étant trop voisines.

Les mesures directes de densité des solutions avec des picnomètres de précision nous ont effectivement montré qu'une solution de chlorure de polyvinyle dans le tétrahydrofurane à 0,2 ou 0,3 %, fraîchement préparée, est moins dense que le solvant pur. Nous trouvons par exemple :

Titre	Poids spécifique de la solution à 20°
0,000	0,8881
0,347 %	0,885
0,286 %	0,8870
0,175 %	0,8880

La densité des solutions paraît passer par un minimum.

Nous avons aussi réalisé les expériences suivantes : dans un picnomètre à capillaire de 0,73 mm de rayon et de contenance 26,5 cm³ on a introduit 5,194 g de gel de tétrahydrofurane à 10,2 %, puis lentement 18,88 g de tétrahydrofurane de manière à réaliser 2 couches nettement séparées. On suit le niveau du liquide dans le capillaire au moyen d'un viseur. Le picnomètre est maintenu dans un thermostat à eau à 20°C.

On observe une ascension brusque du niveau du liquide, le passage par un maximum, puis une diminution très lente du niveau du liquide pendant environ un jour. Le niveau finalement obtenu est audessus du niveau primitif (fig. 7). Le maximum,

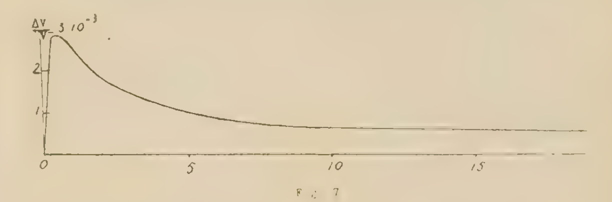


Fig. 7. — Variations relatives du volume gel + solution au cours d'une diffusion à 20° C.

atteint au bout de 15 minutes environ, correspond à une augmentation de volume de 0,076 cm³ soit à une variation relative de volume de 3 millièmes environ. Ce résultat est bien de l'ordre de grandeur de celui que nous avaient donné les mesures de densités. Au bout d'un jour on note encore une augmentation relative de volume de 0,5 millième environ.

Ces résultats suffisent à justifier notre conclusion relative à l'augmentation du volume spécifique moléculaire du chlorure de polyvinyle lors du passage de l'état de gel à l'état de solution.

Interprétation. — Il nous restait à rechercher la cause d'un tel changement de volume spécifique moléculaire. Nous avons d'abord pensé à un déroulement possible de la chaîne de chlorure de polyvinyle au moment où elle quitte (difficilement) la couche de passage gel-solution. La molécule ainsi allongée pourrait balayer par son mouvement brownien une sphère dont la grande dimension de la particule serait le diamètre, créant ainsi une sorte de cavitation à l'intérieur du solvant. Nous avons pensé aussi à un échauffement de la particule à l'instant où, quittant ses liaisons avec les autres molécules de chlorure de polyvinyle dans le gel, elle fixe du solvant par les liaisons ainsi libérées. Nous avons cherché alors à contrôler cette dernière hypothèse par des mesures directes.

La diffusion réalisée à l'intérieur du microcalorimètre. — Nous avons placé à l'intérieur de la cellule du microcalorimètre à compensation qui nous sert depuis longtemps à l'étude calorimétrique des phénomènes lents (²) 0,865 g d'un gel de chlorure de polyvinyle-tétrahydrofurane à 9,78 % et une petite ampoule contenant 0,658 g de tétrahydrofurane pur. Après que l'équilibre thermique eut été obtenu, nous avons vidé avec précaution l'ampoule sur le gel au moyen d'un dispositif commandé de l'extérieur du calorimètre de manière à réaliser la superposition des 2 couches. On observe un dégagement de chaleur relativement considérable (0,160 cal dans le cas présent). La quantité de matière passée à l'état de solution à 0,5 % étant de $0{,}005 \times 0{,}658 = 0{,}329 . 10^{-2}$ g, la quantité de chaleur dégagée par 1 g de chlorure de polyvinyle passant de l'état de gel à l'état de solution est donc de + 56 cal. D'autres expériences ont confirmé ce résultat que nous pouvons donner comme étant de + 55 cal, à 3 % près.

Ce chiffre est relativement élevé s'il se rapporte uniquement à la matière qui se trouve au niveau de la couche de passage gel-solution.

Nous avons pensé que l'absorption du solvant par le gel concentré pouvait aussi dégager de la chaleur. Nous avons alors réalisé la même opération avec un gel dilué à 2,27 % pour lequel la solvatation n'est plus à considérer. Nous avons trouvé un dégagement de chaleur de + 50 cal, à 3 % près, par g de chlorure de polyvinyle passant à l'état de solution.

La chaleur de dilution de la solution étant très faible et d'ailleurs négative, on peut donc conclure que c'est au niveau de la couche de passage que se produit le phénomène thermique important de l'ordre de 50 cal par g de chlorure de polyvinyle au cours du passage à l'état de solution. Il doit en résulter une élévation de température assez considérable qui explique le changement de volume spécifique. Ces résultats expérimentaux n'excluent pas d'ailleurs la possibilité d'un déroulement de la chaîne de chlorure de polyvinyle qui augmenterait le volume spécifique moléculaire de ce corps sous l'effet du mouvement brownien.

Remarques. — 1° Comme nous l'avions fait pour l'étude de l'absorption de divers gélatinisants par les nitrocelluloses (²), nous avons mesuré aussi au microcalorimètre la quantité de chaleur dégagée par l'absorption du tétrahydrofurane liquide par le chlorure de polyvinyle pur. Nous avons trouvé un dégagement de chaleur de 2 000 cal par mol/g de tétrahydrofurane absorbée par une quantité infinie de chlorure de polyvinyle. Cette quantité de chaleur est importante et explique la tendance à la solvatation.

2° Il est très remarquable que les enregistrements microcalorimétriques de la diffusion donnant les débits thermiques en fonction du temps ont la même allure générale que la courbe donnant les variations relatives de volume en fonction du temps. La comparaison des courbes (fig. 7 et fig. 8) est très suggestive.

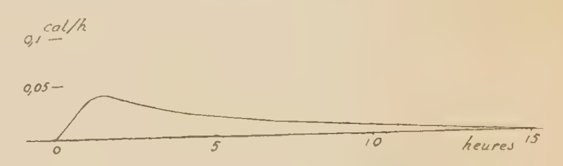


Fig. 8. — Enregistrement microcalorimétrique du débit de chaleur dégagée par la diffusion de 0,725 g de gel chlorure de polyvinyle-tétrahydrofurane à 2,27 % dans 0,638 g de tétrahydrofurane.

Conclusions. — Nous avons étudié le passage de l'état de gel à l'état de solution dans le tétrahydrofurane des gels de chlorure de polyvinyle-tétrahydrofurane au moyen de notre méthode interférométrique que nous avions déjà mise en œuvre pour l'étude de la diffusion verticale dans les liquides. Les clichés obtenus ont permis de mettre en évidence un certain nombre de remarquables particularités :

La diffusion est anormale pour les gels concentrés (de titre supérieur à 5 %) à toute température, ainsi que pour les gels dilués à température supérieure à 30°. Ces cas anormaux de diffusion montrent l'existence de 2 phases en équilibre (gel et solution) séparées par une mince couche de passage qui s'élève au cours de la diffusion dans le cas des gels concentrés et qui s'abaisse dans le cas des gels dilués. La méthode interférométrique d'enregistrement photographique de la surface $c = f(x, t)$ permet ici de suivre l'évolution du gel avec une grande fidélité. Nous avons interprété ces phénomènes.

Un fait qui paraît extraordinaire est le suivant : la solution fraîchement obtenue par diffusion du gel a une densité inférieure à celle du solvant pur, ce qui amène un mouvement de convection dans le liquide dont la concentration reste à chaque instant sensiblement uniforme. Les courbes enregistrées correspondantes à la phase solution sont verticales et sensiblement équidistantes (coefficient de diffusion infini).

L'augmentation du volume spécifique moléculaire du chlorure de polyvinyle, lorsqu'il passe de l'état de gel à l'état de solution, nous a été confirmée par des mesures picnométriques.

Nous avons recherché la cause de cette augmen-

tation du volume moléculaire spécifique. Nous l'avons trouvée, tout au moins partiellement, au cours de mesures microcalorimétriques de la diffusion. Un dégagement de chaleur de l'ordre de 50 cal par g de chlorure de polyvinyle est localisé à la couche de passage gel-solution et se produit au moment où la molécule de chlorure de polyvinyle quitte le gel pour pénétrer dans la solution. Cette énergie dégagée est due au fait que les liaisons entre molécules de chlorure polyvinyle sont alors remplacées par des liaisons avec le solvant. (*)

La généralisation d'une telle étude nous paraît intéressante et nous comptons la poursuivre. Sans doute, le phénomène de convection qui se substitue au phénomène de diffusion, dans le cas du système chlorure de polyvinyle-tétrahydrofurane, n'est pas général, mais il doit toujours se produire une variation du volume spécifique moléculaire du soluté au cours du passage gel-solution. Les conséquences d'une telle observation sont importantes en ce qui concerne les déterminations de poids moléculaires faisant intervenir le volume spécifique moléculaire en solution.

(*) D'autre part, les phénomènes thermiques que nous avons mis en évidence au voisinage de la couche de passage gel-solution montrent que le coefficient de diffusion n'a qu'une signification bien incertaine dans cette zone fortement perturbée. Ces phénomènes doivent aussi se produire dans certaines expériences d'ultracentrifugation dans lesquelles on fait apparaître un front, plus ou moins net, de sédimentation et ils nous paraissent devoir être pris en considération dans de telles expériences faites en vue de la détermination des masses moléculaires.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Diffusion verticale dans les liquides :
E. Calvet. — *C. R. Ac. des Sciences*, **220**, 1945, p. 597 ; *C. R.*, **221**, 1945, p. 403 ; *C. R.*, **222**, 1946, p. 1295 ; *J. Chim. Phys.*, **43**, 1946, p. 37-53 ; *J. Chim. Phys.*, **43**, 1946, p. 84-87 ; *J. Chim. Phys.*, **44**, 1947, p. 47-51.

(2) Calorimétrie des phénomènes lents :
E. Calvet. — *Mécanisme de la dissolution étudié au microcalorimètre*, Mémorial des Services chimiques de l'État, **32**, 1946, p. 168-219 ; **32**, 1946, p. 220-239.

TABLE DES MATIÈRES

MÉMOIRES

Le Gérant : M. CHATELET.

Imprimé par R. BUSSIÈRE à Saint-Amand (Cher). France. — 28-2-1949.

Dépôt légal : 1er trimestre 1949.

BULLETIN ANALYTIQUE DU C. N. R. S.

Cette revue bibliographique, mensuelle, analyse tous les travaux scientifiques et techniques publiés dans la presse périodique du monde entier.

Elle s'intéresse à toutes les sciences expérimentales et aux techniques qui s'y rattachent.

En 1948 plus de 80.000 articles et mémoires divers, provenant du dépouillement de plus de 4.000 revues, ont fait l'objet d'analyses dans le *Bulletin Analytique*.

S'il le désire, le lecteur peut obtenir la reproduction photographique sur microfilms ou sur papier des documents signalés dans le *Bulletin*.

Ainsi, expérimentateurs et techniciens bénéficient sans quitter leur laboratoire ou leur bureau d'une documentation abondante et rapide.

Pour en faciliter l'emploi, le *Bulletin Analytique* est scindé en deux parties :

— la première, consacrée aux mathématiques, à la physique et à la chimie ;

— la seconde, à la biologie, à la physiologie et à la zoologie.

Pour répondre aux vœux formulés par de nombreux abonnés, le C. N. R. S. a décidé de faire paraître, à dater du 1er janvier 1948, des tirés à part de son *Bulletin Analytique* pour les diverses disciplines qui y figurent.

Ainsi, les utilisateurs auront la faculté de s'abonner au *Bulletin Analytique* complet ou aux tirés à part intéressant plus particulièrement leur domaine d'activité.

BULLETIN COMPLET

	Prix de l'Abonnement France	Prix de l'Abonnement Étranger
1re Partie		
(Mathématiques, Physique, Chimie)	3.000 Frs	4.000 Frs
2e Partie		
(Biologie, Physiologie, Zoologie)	3.000 »	4.000 »

TIRÉS A PART

		Prix de l'Abonnement France	Prix de l'Abonnement Étranger
Section I.	— Mathématiques pures et appliquées — Mécanique — Physique mathématique	450 Frs	550 Frs
Section II.	— Astronomie et Astrophysique — Physique du globe	600 »	700 »
Section III.	— Généralités sur la Physique — Acoustique — Thermodynamique — Chaleur — Optique — Électricité et Magnétisme	750 »	900 »
Section IV.	— Physique corpusculaire — Structure de la matière	225 »	325 »
Section V.	— Chimie générale et Chimie physique	225 »	325 »
Section VI.	— Chimie minérale — Chimie organique — Chimie appliquée — Métallurgie	1.500 »	1.800 »
Section VII.	— Sciences de l'ingénieur	1.000 »	1.200 »
Section VIII.	— Minéralogie — Pétrographie — Géologie — Paléontologie	450 »	550 »
Section IX.	— Biochimie — Biophysique — Sciences pharmacologiques — Toxicologie	750 »	900 »
Section X.	— Microbiologie — Virus et Bactériophages — Immunologie	500 »	600 »
Section XI.	— Biologie animale — Génétique — Biologie végétale	1.550 »	1.800 »
Section XII.	— Agriculture — Aliments et industries alimentaires	450 »	550 »

Imprimerie R. BUSSIÈRE, Saint-Amand-Montrond (Cher).